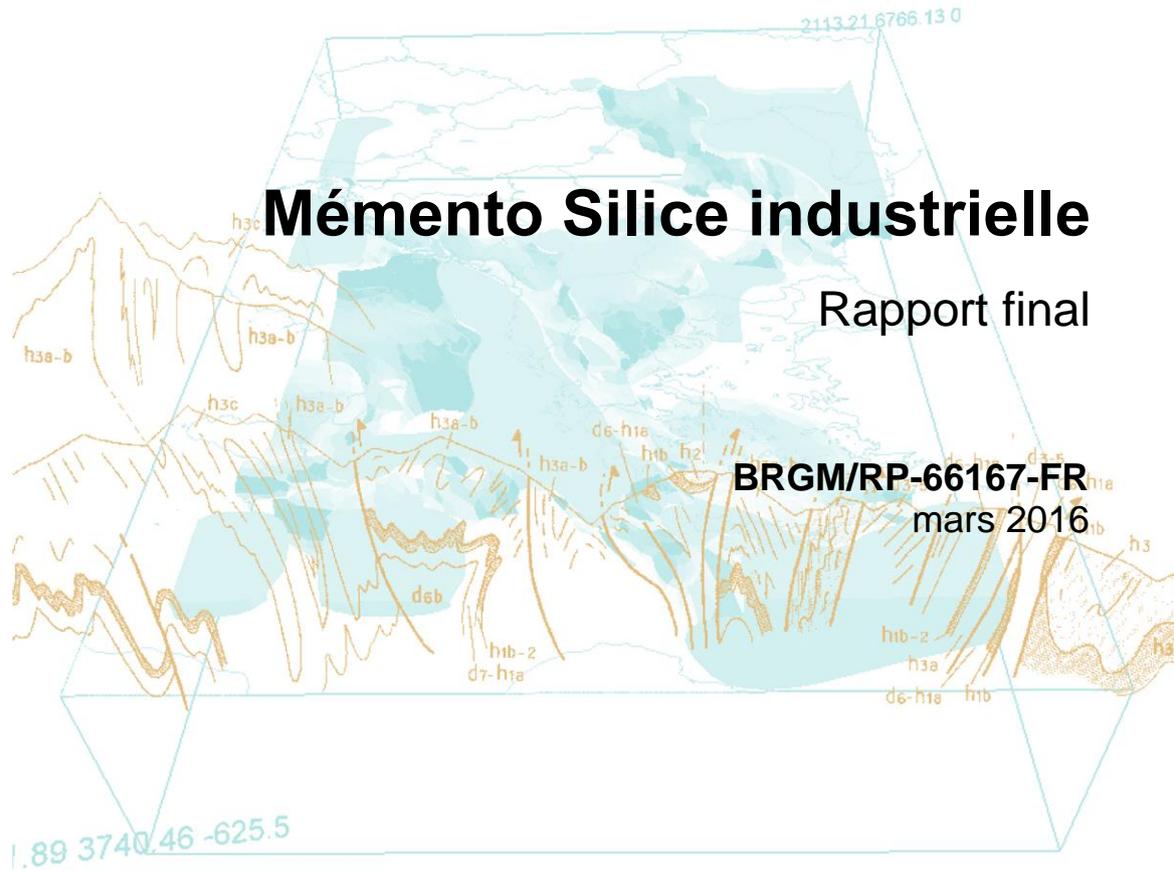


Document public





Document public

Mémento silice industrielle

Rapport final

BRGM/RP-66167-FR
mars 2016

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2013

P. Marteau

Avec la collaboration de **D. Chassagnac, L. Hom, S. Jallon et G. Lefebvre**



Vérificateur :

Nom : Nicolas Charles

Date : 08/03/2016

Signature :

Approbateur :

Nom : Jean-Claude Guillaneau

Date : 15/03/2016

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : Silice, Sables siliceux, Galets de quartz, Quartz filonien, Galets de silex, Ressources, Réserves, Gisements, Production, Utilisations, Marchés, Verre, Silice précipitée, Silicium métal, Silicones, Approvisionnement, Prospective.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Marteau P. avec la collaboration de Chassagnac D., Hom L., Jallon S., Lefebvre G. (2016) – Mémento Silice industrielle. Rapport final. Rapport BRGM/RP-66167-FR, 66 p. 29 fig., 5 tabl.

Synthèse

Le présent mémento est un panorama, sur le plan national, de l'activité extractive des matériaux siliceux destinés à l'industrie (à l'exclusion des granulats siliceux, sables et graviers pour le BTP), et un état des lieux des nombreuses filières industrielles utilisant la silice sous toutes ses formes, ainsi que le silicium métal et ses alliages.

La France est un important producteur de silice industrielle (sables siliceux, galets de quartz et de silex, quartzites) au niveau mondial (6^e producteur de sables siliceux et 5^e de silicium métal au monde d'après les chiffres de l'USGS 2016), ainsi qu'un acteur majeur dans les industries qui en découlent : la verrerie, notamment les verres plats et les verres techniques de haute technologie, les pièces de fonderie en moules de sables siliceux, mais également la production de silicium métal, d'alliages au silicium, de silice synthétique ou précipitées et de produits dérivés.

Productions, ressources et réserves,

Les productions de matières premières siliceuses pour l'industrie à partir des gisements français sont les suivantes :

- environ 6,3 Mt/an de sables siliceux de haute pureté ($\text{SiO}_2 > 98 \%$, faibles teneurs en Fe_2O_3 et Al_2O_3) dont environ 5,5 Mt sont traitées pour usages industriels, provenant essentiellement des grands gisements du Bassin parisien (Beauchamp et Fontainebleau), ainsi que du Bassin aquitain, et de divers gisements du sud-est et d'Alsace. Cette production est en légère baisse depuis la fin des années 1990 du fait d'un recyclage accru du verre, et représente environ 5 % de la production mondiale, ce qui place la France au 6^e rang, et 2^e au rang européen derrière l'Allemagne ;
- environ 650 000 t/an de galets de quartz, produits en Dordogne et dans le Lot, dont 40 % à hautes teneurs en silice, destinés dans ce cas à l'électrometallurgie pour la production de silicium métal et d'alliages à base de silicium ;
- environ 100 000 t/an de quartzites à hautes teneurs en silice, produites dans l'Allier et dans le Gard, pour les mêmes usages en électrometallurgie, ainsi qu'environ 25 000t/an de quartz filonien pur à usages industriels variés, produits dans le Puy-de-Dôme ;
- environ 330 000 t/an de galets de silex, produits en carrières dans la baie de Somme, mais aussi sur le cordon littoral, dont les usages sont très variés (granulat pour BTP, charges industrielles sous forme crue ou calcinée, etc.).

Les ressources géologiques en sables siliceux et en galets de quartz sont importantes, mais les réserves exploitables sont plus limitées, du fait des contraintes environnementales et d'occupation des sols. Les gisements de galets de silex, limités au seul site de la baie de Somme, sont extraits de façon sélective pour optimiser leur durée d'exploitation.

Les gisements des autres matériaux siliceux de haute qualité sont régionalement localisés : galets de quartz dans le nord de l'Aquitaine, galets de silex en baie de Somme, quartzites et quartz dans un petit nombre de sites (Allier, Puy-de-Dôme, Gard), avec des ressources et des réserves également limitées.

Acteurs industriels, traitements, marchés et filières,

Trois groupes assurent 90 % de la production de matières premières siliceuses pour l'industrie en France. Ce sont SAMIN (filiale de Saint-Gobain), SIBELCO France (filiale du belge SIBELCO) et l'entreprise Fulchiron.

Les sables siliceux servent principalement aux industries du verre (50 %), de la fonderie (15 %) et du bâtiment (15 %). Les sables extraits de carrières ne sont pas utilisables en l'état et doivent être traités pour augmenter la teneur en silice, réduire le contenu d'impuretés (matière organique, oxydes, argiles, autres minéraux) et obtenir un produit marchand correspondant aux normes des utilisateurs industriels (pour les verres blancs par exemple $\text{SiO}_2 > 99\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,03\%$).

Les autres utilisations sont partagées entre la céramique, la chimie et la filtration, et les charges minérales. Les galets de quartz pour électrometallurgie sont criblés, lavés, triés et concassés, tout comme les quartzites, pour obtenir 99 % de produit blanc à très faibles teneurs en Ti, Al, etc. Quant aux galets de silex, ils peuvent être triés à la main pour les qualités les plus pures, et calcinés pour obtenir des produits haut-de-gamme pour charges minérales.

Les principales filières industrielles utilisant la silice sont :

- la verrerie (verres creux, verres plats, verres techniques pour optique, ampoules, fibre de verre, cristallerie) ;
- la fonderie (réalisation de moules de toutes tailles pour couler les métaux) ;
- l'électrometallurgie (élaboration du silicium métal, du ferrosilicium, du silicomanganèse, du carbure de silicium et autres alliages), de réfractaires, d'abrasifs ... ;
- les céramiques fines, céramiques techniques, composants électriques, céramiques sanitaires... ;
- les dérivés chimiques (silice colloïdale, gel de silice, silice précipitée, silicones...) ;
- les charges minérales (pour plastiques, peintures, résines, caoutchouc...) sous forme de silice naturelle ou de silice précipitée.

Les sociétés françaises ou implantées en France, tant pour la production de matériaux de carrières que de produits transformés, sont nombreuses et contribuent à une activité industrielle importante et variée, dans laquelle les innovations sont constantes. La production nationale de verre creux est de l'ordre de 3,5 Mt/an (près de 80 % pour la bouteille, 14 % pour le flacon et les pots), celle de verre plat (pour le bâtiment et l'automobile essentiellement) oscille entre 0,85 Mt et 1 Mt selon les années. Enfin la production de laine et de fil de verre (textile et isolation) est de l'ordre de 0,3 Mt/an.

Les acteurs sont nombreux, dont des groupes de niveau international, comme Arc International, n° 1 mondial pour la verrerie de table, Verallia, n° 3 mondial pour le verre creux. Saint-Gobain, qui fête ses 350 ans d'existence en 2016, n° 2 mondial dans tous les domaines des verres plats et verres techniques, est présent dans les principaux pays industrialisés. Des entreprises étrangères sont également présentes, comme Pilkington, du groupe japonais AGC n° 1 mondial, Interpane, ou encore OI (Owens Illinois).

Le secteur de la fonderie absorbe environ 0,45 Mt par an de sables siliceux, dont les spécifications sont très précises selon le type et la taille des pièces moulées, dont certaines de très haute précision, fabriquées par de nombreuses entreprises spécialisées. Dans l'industrie des céramiques, où des pièces de haute technologie sont maintenant produites pour l'automobile, l'aéronautique, le spatial, la silice est un des composants majeurs, ainsi que certains produits à base de silicium. Des produits réfractaires haut-de-gamme sont également réalisés à partir de silice pure.

Le silicium métal, obtenu par réduction carbothermique de silices de haute pureté (production française de l'ordre de 100 000 t/an), est un des constituants majeurs en électronique, informatique, automobile, aéronautique etc.

On distingue trois niveaux de pureté du silicium, en fonction de l'utilisation :

- silicium métallurgique (pureté 99 %), noté MG-silicium (metallurgical grade) ;
- silicium de qualité solaire (pureté 99,999 9 %), noté SoG-silicium (solar grade) ;
- silicium de qualité électronique (pureté 99,999 999 99 %), noté EG-silicium (electronic grade).

Après le rachat de Pechiney par l'entreprise FerroAtlantica, sa filiale FerroPem est le seul producteur de silicium métal et de ferrosilicium (45 000 t/an) dans 6 usines en France.

De même, les alliages à base de silicium sont utilisés pour la confection d'aciers spéciaux, et de pièces destinées à des industries de pointe (électronique, solaire, spatial, nucléaire, etc.). Les principaux sont le carbure de silicium, non produit en France (mais produit par Saint-Gobain dans ses usines en Europe, aux USA et au Brésil) et le silicomanganèse, produit par Eramet à Gravelines près de Dunkerque, à partir de manganèse importé du Gabon.

L'industrie chimique de la silice fournit de nombreux produits aux applications industrielles très variées :

- silice précipitée pour charges, notamment les microperles de silice haute performance, mise au point par Rhodia en 1990, utilisée pour le renforcement des élastomères et la fabrication de pneus tous-temps, économes en énergie ;
- gel de silice (capteur d'humidité, cosmétiques...), silice colloïdale (filtre alimentaire, revêtements antistatiques...);
- silicones, utilisées dans l'industrie du bâtiment, du papier, de l'automobile, des hydrocarbures ;
- quartz de synthèse, composant piézoélectrique essentiel pour l'électronique destinée au médical, aux télécommunications, à l'armement, à l'aérospatial...

Les flux commerciaux de matières premières (sables siliceux, quartz, silex...) s'intensifient, tout en restant essentiellement limités aux pays européens limitrophes. Les exportations de sables siliceux représentent environ 10 % de la production, et les importations environ 15 % (2015). Pour la silice calcinée produite à partir des galets de silex, les exportations dépassent 60 %.

Pour les produits manufacturés, comme les verres creux et les verres plats, les verres techniques, les fibres de verre, la silice précipitée et le quartz de synthèse, ainsi que les moules de fonderie, les céramiques et les réfractaires, les échanges commerciaux sont importants, mais les nombreuses rubriques du commerce extérieur ne sont pas analysées dans le cadre de cette étude.

Pour les produits de l'électrométallurgie, le silicium métal, bien que la production soit importante, est plus importé qu'exporté, tandis que pour le ferrosilicium les échanges sont plus équilibrés.

Le carbure de silicium est presque exclusivement importé, alors que pour le silicomanganèse, transformé en ferrosilicomanganèse, les exportations sont plus importantes que les importations.

Prospective, développement durable.

L'activité industrielle liée à la production, à la transformation et aux utilisations des matériaux et produits de la silice issue des ressources naturelles et du recyclage est très variée en France, d'une grande importance sur le plan économique.

Les entreprises qui produisent les matières premières (sables, galets de quartz et de silex) sont de taille internationale, avec des productions parmi les plus importantes au niveau européen et mondial, tant en ce qui concerne les volumes que la qualité. Les réserves sont en capacité d'assurer cette production à moyen ou long terme, mais les contraintes environnementales ou foncières peuvent geler une partie de la ressource.

Les exploitants de sables siliceux et autres matériaux valorisent au mieux les produits extraits en fonction des utilisations possibles, des marchés en évolution et des moyens de transports vers les utilisateurs (BTP et industries).

La silice est diversement recyclée selon ses usages :

- dans la verrerie à plus de 70 % pour la production de verres creux, mais seulement à 15 % pour celle de verres plats ;
- le silicium métal et ses alliages dans les composants industriels élaborés ;
- pour les produits à usage dispersif (silice précipitée, silicones...) le recyclage dépend de celui du produit final, qui n'est pas toujours possible ;
- Dans le cas des moules de fonderie, le recyclage est difficile à cause des impuretés.

À moyen et long terme, l'activité extractive et industrielle liée à la silice va continuer à se développer et à s'adapter aux marchés. En effet, d'une part les besoins dans des secteurs comme le bâtiment, l'automobile, l'électronique, l'aéronautique, sont incompressibles, d'autre part de nouveaux produits de haute technologie sont sans cesse élaborés pour répondre aux besoins des industries de pointe.

Sommaire

Synthèse	3
1. Introduction	11
1.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE	11
1.2. SOURCES DES DONNÉES.....	11
2. Définition des substances, des occurrences, des produits et des domaines d'utilisations.	13
2.1. MINÉRAUX, ROCHES ET MATÉRIAUX SILICEUX PRODUITS	13
2.1.1 Formes minéralogiques principales de la silice.....	13
2.1.2 Roches siliceuses massives et roches siliceuses meubles.....	14
2.2. OCCURRENCES, GISEMENTS, RESSOURCES ET RÉSERVES DE ROCHES ET MATÉRIAUX SILICEUX.....	15
2.3. PRINCIPAUX DOMAINES D'UTILISATIONS DE LA SILICE INDUSTRIELLE ET DES PRODUITS DÉRIVÉS.....	16
2.3.1 Utilisation de la silice dans l'industrie et principaux produits	16
2.3.2 Produits dérivés de la silice et domaines d'utilisation	17
3. Production de silice industrielle en France : gisements, exploitations, sociétés.....	19
3.1. RESSOURCES GÉOLOGIQUES, GISEMENTS, EXPLOITATIONS. MODES D'EXTRACTION ET PRINCIPES DE TRAITEMENTS.....	19
3.1.1 Sables siliceux	21
3.1.2 Grés quartzitiques et quartzites	28
3.1.3 Galets de quartz.....	29
3.1.4 Galets de silex.....	32
3.1.5 Filons de quartz de haute pureté.....	35
4. Filières industrielles de la silice : utilisations, produits et acteurs, marchés	37
4.1. DOMAINES D'UTILISATION DE LA SILICE, PROPRIÉTÉS ET SPÉCIFICATIONS DES PRODUITS, ACTEURS INDUSTRIELS	37
4.1.1 L'industrie verrière.....	37
4.1.2 La fonderie	44
4.1.3 Les céramiques	45
4.1.4 Le silicium métal : métallurgie, alliages et usages	46
4.1.5 Les charges minérales	49
4.1.6 L'industrie chimique de la silice	50
4.1.7 BTP, aménagement, environnement	53
4.2. MARCHÉS DES MATÉRIAUX ET DES PRODUITS SILICEUX PAR SECTEURS EN FRANCE, COMMERCE EXTERIEUR, PRIX	55
4.2.1 Matériaux siliceux extraits de carrières.....	55
4.2.2 Activité industrielle à base de matériaux siliceux en France	57
4.2.3 Prix de matériaux et de produits sur le marché international	60

4.3. DÉVELOPPEMENT DURABLE, RECYCLAGE	60
4.3.1 Recyclage du verre	61
4.3.2 Recyclage des sables de fonderie.....	62
4.3.3 Recyclage d'autres types sables	62
4.3.4 Recyclage du silicium métal et des alliages de silicium	62
5. Conclusions et perspectives	63
6. Bibliographie	65

Liste des figures

Figure 1 - Domaines de formation et de stabilité des différentes formes cristallines de SiO ₂ (http://www.futura-sciences.com).....	13
Figure 2 : Localisation des exploitations de silice industrielle (tous types) en France en 2014 (source BDCM-BRGM).	20
Figure 3 - Sables de Beauchamp dans l'exploitation de Rosières (02 - source B. Pomerol).	21
Figure 4 - Extension de la formation géologique des sables et grès de Fontainebleau, ne préjugant pas d'un intérêt économique (C. Greffié, BRGM 2014).	22
Figure 5 - Sables quartzeux très purs (200 ppm Fe ₂ O ₃) et bien calibrés du Thanétien de la Marne (Y. Thuon BRGM, cliché à la loupe binoculaire D. Bruyère BRGM).....	23
Figure 6 - Sites d'exploitation de sables industriels des sociétés Fulchiron, Samin et Sibelco dans le Bassin parisien (source - BDCM-BRGM).....	23
Figure 7 - Gisements et exploitations de sables industriels en Aquitaine.	24
Figure 8 - Gisements et exploitations de sables industriels dans le sud-est, le gisement Fulchiron du Gard fournissant du sable issu de l'altération de quartzite (BDCM-BRGM).....	25
Figure 9 - Localisation des exploitations de sables siliceux en Alsace, dont une partie est destinée à un usage industriel (verrière et fonderie) (source - BDCM-BRGM).	26
Figure 10 - Exemples de carrières exploitées en gradins et sous le niveau de la nappe.	27
Figure 11 - Carrière de quartzite de Meillers (03) et produits concassés destinés à l'industrie (Atlas DREAL 2014, La Montagne octobre 2010).	28
Figure 12 - Grés quartzitiques de la carrière de Vallabrix (30 - source RTM-ONF 2012).	29
Figure 13 - Front de taille de la carrière de Thédillac : galets de quartz dans une matrice argilo-sableuse (clichés I. Bouroullec BRGM - 2014).	30
Figure 14 - Extraction et transport du tout-venant sur le site de Thédillac dans le Lot (clichés I. Bouroullec BRGM - 2014).	31
Figure 15 - Étapes de traitement et stockage des produits concassés à l'usine de Thédillac (clichés I. Bouroullec BRGM - 2014).	31
Figure 16 - Vue aérienne du site du Hourdel sur la commune de Cayeux-sur-Mer (source Google Earth, 2016) où sont exploités les galets de silex, à terre et sur l'estran, avec rechargement du tonnage extrait sur l'estran (en rouge) par un tonnage équivalent (en bleu).	33
Figure 17 - Galets de silex, cru et après calcination (transformation de la calcédoine en cristobalite blanche, source Claire König, Futura Sciences).	35
Figure 18 - Sites industriels de 42 usines des membres de Fedeverre (2013).	38
Figure 19 - Intrants minéraux dans la composition des verres (www.univerre.fr).....	39
Figure 20 - Unité de float-glass de Saint-Gobain en Grande-Bretagne (source Saint-Gobain).....	41
Figure 21 - Matériel de laboratoire en verre borosilicaté (Schott France).....	42
Figure 22 - Exemples de moules de fonderie en sables siliceux	44
Figure 23 - Silicium métal (source l'Usine Nouvelle http://www.siliconmetal.net/).....	46
Figure 24 - Principe de confinement de l'uranium dans les centrales nucléaires (MIT, à base de SiC et de composite à base de SiC (en vert).	48
Figure 25 - Site SOLVAY de silice précipitée, Collonges-au-Mont-d'Or (69 - source Solvay).....	51
Figure 26 - Quartz de synthèse de très haute qualité (THQ) et pièces en quartz de haute-technologie produits en France (source www.gemma-quartz.com).....	52
Figure 27 - Manège hippique dont le sol est recouvert de sable siliceux calibré (http://silicespourtous.fr/sols-equestres).	54
Figure 28 - Type de sable utilisé pour la fracturation hydraulique (source www.onyxpg.com).....	54
Figure 29 - Schéma de recyclage du verre (source www.garbiki.org).	61

Liste des tableaux

Tableau 1 - Spécifications des sables utilisés dans la réalisation de verres creux (Barthelemy, 1999 ; Sidex, 2002 ; Hugues, 2013).....	40
Tableau 2 - Spécifications des sables utilisés pour verres plats (Sidex, 2002).....	41
Tableau 3 - Spécification des sables utilisés dans la fabrication des verres techniques	43
Tableau 4 - Les différents types de sables utilisés dans la réalisation des moulages au sable en fonderie (Saucray, 2013, http://tsaucray.free.fr).....	45
Tableau 5 - Spécification des sables utilisés pour la fabrication de produits chimiques dérivés de la silice (Sidex, 2002).....	50

1. Introduction

La réactualisation du mémento sur la silice industrielle a été menée dans le cadre de la Convention 2013 n° 210 11 25 281, signée le 26 août 2013 entre la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DGALN/DEB) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer en 2016) et le BRGM.

1.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Cette étude a été réalisée par l'unité Géologie de l'Aménagement des Territoires de la Direction des Géoressources du BRGM, afin de réactualiser le précédent mémento (rapport BRGM R-40348) datant de 1998. En effet, au cours de cette période d'une quinzaine d'années, les marchés, les utilisations et la technologie des produits siliceux ont beaucoup évolué, tant en France que sur le plan international.

Ont également contribué à l'étude :

- S. Jallon (MI France), pour l'élaboration du questionnaire et le recueil des données économiques (productions, utilisations, marchés) auprès des sociétés productrices de silice, membres de MI France ;
- D. Chassagnac et L. Hom (stagiaires de l'institut polytechnique La Salle-Beauvais au BRGM, projet Base de Données Carrières et Matériaux, en 2012 et 2013) pour l'inventaire des carrières et sites d'extraction et de production de matériaux siliceux et pour certaines utilisations des produits de transformation ;
- G. Lefebvre (BRGM) pour l'analyse économique.

1.2. SOURCES DES DONNÉES

Ce rapport a été élaboré à partir de la documentation et des sources suivantes :

- documentation technique et scientifique du BRGM, dont les anciens mémentos, les rapports sur les gisements français (recherches, inventaires ou expertises), et ceux concernant les traitements des matériaux, les utilisations, les marchés ;
- les informations de la Base de Données Carrières et Matériaux du BRGM (BDCM), qui est alimentée en permanence selon les nouvelles informations recueillies ;
- les statistiques douanières du commerce extérieur concernant les matériaux siliceux et certains produits industriels.

Par ailleurs, ont été intégrées les informations disponibles sur les sites Internet des nombreuses entreprises concernées (sociétés productrices, utilisatrices ou transformant la silice), sur les sites des syndicats professionnels, ainsi que ceux d'organismes scientifiques. Cependant, malgré l'utilisation de l'ensemble des sources d'information disponibles, cette étude n'est pas en mesure de garantir l'exhaustivité ni l'exactitude absolue des données collectées.

2. Définition des substances, des occurrences, des produits et des domaines d'utilisations.

La silice, ou dioxyde de silicium SiO_2 , est composée de deux atomes d'oxygène et d'un atome de silicium, éléments parmi les plus répandus dans la croûte terrestre. Ce minéral ubiquiste, sous de nombreuses formes cristallines ou amorphes, constitue des gisements de types très variés, dont certains ont un intérêt économique majeur. En effet, la silice sous forme pure ou composée, a de nombreuses applications dans de très nombreux domaines industriels, dont certains à la pointe de la technologie.

2.1. MINÉRAUX, ROCHES ET MATÉRIAUX SILICEUX PRODUITS

2.1.1 Formes minéralogiques principales de la silice

La silice présente plusieurs formes cristallines selon les conditions de pression et de température du milieu de formation. Le diagramme suivant (Figure 1) présente ces différentes formes minéralogiques : quartz, tridymite, cristobalite, qui sont les formes les plus fréquentes, coésite et stishovite étant rares (liés à des conditions de pression exceptionnelles : impacts de météorites, roches de l'écorce profonde).

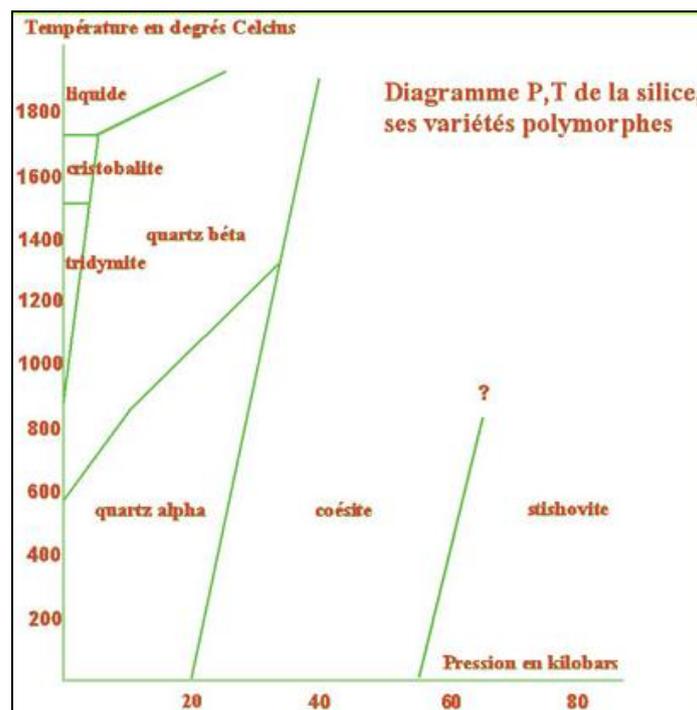


Figure 1 - Domaines de formation et de stabilité des différentes formes cristallines de SiO_2 (<http://www.futura-sciences.com>).

Le quartz α et le quartz β sont les formes les plus fréquentes et abondantes de la silice, présentes dans les roches magmatiques et volcaniques (granites *s.l.*, pegmatites, rhyolites...), dans les roches métamorphiques (gneiss, quartzites...) et dans les roches sédimentaires détritiques (sables, grès).

Les polymorphes de haute température et/ou de haute pression peuvent se retrouver dans certaines roches magmatiques ou métamorphiques selon leurs conditions de formation. La silice peut également exister sous forme amorphe, hydratée (opale), ou anhydre (calcédoine des silex), et former de petits gisements superficiels.

Le glossaire ci-dessous donne la définition des termes mentionnés dans ce mémento, qui doivent être utilisés de manière standardisée, que ce soit pour les minéraux et matériaux bruts, traités, synthétisés, ainsi que pour les produits commercialisés.

Quartz : forme cristalline la plus commune de la silice, telle que définie précédemment, existant sous forme de cristaux automorphes, transparents, laiteux ou colorés (citrine, améthyste, quartz rose...), ou constituant l'un des minéraux principaux des roches magmatiques, métamorphiques, ainsi que des sables et grès siliceux. Il a un intérêt économique majeur du fait de ses caractéristiques physiques :

- réfractivité élevée (température de fusion 1 600 °C) ;
- inertie chimique (sauf à l'acide fluorhydrique), pH neutre ;
- pouvoir isolant élevé ;
- coefficient de dilatation thermique faible ($5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) ;
- propriétés piézoélectriques et optiques pour les quartz ultra-purs ;
- une dureté importante : 7 ;
- une résistance pyroscopique élevée : 1 500 °C ;
- des propriétés optiques variées (transparent, translucide ou opaque).

Cristobalite, tridymite : formes minérales naturelles rares de la silice, qui peuvent se former artificiellement par calcination, d'un intérêt économique limité à l'état naturel, mais important pour la cristobalite et la tridymite produites à partir des silex calcinés à haute température ;

Calcédoine, opale : silice amorphe, constituant principal des silex (qui peuvent former des accumulations d'intérêt industriel et économique), ainsi que de formes minérales variées (agates, jaspes...), appréciées comme pierres fines.

2.1.2 Roches siliceuses massives et roches siliceuses meubles

Quartz massif : cristallisation de quartz sous forme de lentilles et de filons hydrothermaux ou de pegmatites, parfois de grandes dimensions (extension kilométrique, épaisseur > 10 m), pouvant être très purs (> 99,9 % SiO_2), mais aussi avec des inclusions d'autres minéraux, des altérations et des contaminations, pénalisantes pour un usage industriel.

Quartzites : roches massives siliceuses pouvant être d'origine métamorphique ou sédimentaire, issues de sables et de grès siliceux. Les quartzites métamorphiques, ou méta-quartzites, proviennent d'une recristallisation de grès due à des conditions de pression et/ou de température élevées. Les quartzites sédimentaires, ou ortho-quartzites, proviennent quant à eux de la cimentation complète par diagénèse siliceuse de sables et de grès siliceux.

Grès siliceux : roches siliceuses massives d'origine sédimentaire (à plus de 90 % de silice), plus ou moins indurées, formées par compaction et cimentation de sable siliceux (diagénèse, grésification). La distinction entre grès très indurés et ortho-quartzites est parfois difficile.

Sables siliceux : roches sédimentaires meubles, composées majoritairement de grains de quartz (> 95 %) de taille comprise entre 63 μm et 2 mm, avec des proportions variables de micas, feldspaths, minéraux lourds... Si la teneur en quartz est supérieure à 99 %, il s'agit d'un sable extra-siliceux, et d'un sable ultra-pur si $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,02 \%$.

Galets de quartz : les galets de quartz proviennent de l'érosion de filons de quartz présents dans les roches magmatiques et les pegmatites. De taille généralement comprise entre 10 et 100 mm, ils sont de forme arrondie, et peuvent être ultra-purs avec des teneurs en $\text{SiO}_2 > 99,9 \%$.

Radiolarites, phtanites, lydiennes, jaspes, spongolites, diatomites : roches siliceuses d'origine biochimique et/ou biologique, végétale (diatomites, algues à test siliceux) ou animale (radiolarites, phtanites, lydiennes, jaspes). Les diatomites, roches friables formées par l'accumulation de squelettes siliceux de diatomées (algues unicellulaires marines ou lacustres), autre source de silice industrielle à usages particuliers, ne sont pas intégrées dans cette étude.

Silex, cherts et chailles, meulières : roches siliceuses meubles constituées de blocs, d'origine chimique, formées dans des milieux carbonatés (silex et chailles), siliceux (cherts), ou sulfatés (meulières), par précipitation de silice et/ou suite à la diagenèse de la roche d'origine sédimentaire. Les accumulations de silex en milieu marin littoral constituent des gisements de silice d'intérêt industriel, dont certains sont exploités.

2.2. OCCURRENCES, GISEMENTS, RESSOURCES ET RÉSERVES DE ROCHES ET MATÉRIAUX SILICEUX

En France, les gisements de roches siliceuses à potentiel économique industriel concernent essentiellement les sables siliceux (à plus de 95 % SiO_2), les grés siliceux, les quartzites, les galets de quartz, les filons de quartz et les dépôts de galets de silex.

Les diatomites, roches siliceuses tendres formées par l'accumulation de tests d'algues lacustres ou lagunaires ne sont pas concernées par cette étude, car leur origine et leurs gisements, ainsi que les utilisations industrielles de ces matériaux sont très spécifiques. Les autres roches siliceuses d'origine organique, telles que les radiolarites, jaspes, lydiennes, produites en petites quantités, n'ont que des utilisations artisanales marginales (pierres fines par exemple).

Ressources géologiques en roches et matériaux siliceux : gisement dont l'extension et le volume sont connus dans leur ensemble, et ont pu faire l'objet d'une première estimation, avec prospection en surface, reconnaissance par sondages, petits travaux d'extraction etc. Les ressources géologiques en sables, grés siliceux, quartzites, galets de quartz et silex sont importantes en France, mais sont souvent soumises à des contraintes de différentes natures (environnement, occupations agricoles ou urbaines, AEP, usages divers...) qui les stérilisent.

Réserves de roches et matériaux siliceux : il s'agit de la partie de la ressource géologique accessible, dont l'exploitabilité technico-économique est démontrée, après une reconnaissance détaillée et des études techniques et économiques de faisabilité, dans un contexte réglementaire et environnemental non rédhibitoire.

2.3. PRINCIPAUX DOMAINES D'UTILISATIONS DE LA SILICE INDUSTRIELLE ET DES PRODUITS DÉRIVÉS

Du fait de leurs propriétés physiques et chimiques, les différentes formes de silice, naturelles ou synthétiques, ont de très nombreuses utilisations industrielles.

2.3.1 Utilisation de la silice dans l'industrie et principaux produits

Industrie verrière : la silice, essentiellement les sables siliceux, sont utilisés dans la verrerie, pour la fabrication de verres creux, verres plats, verres technologiques à haute performance (aéronautique, fibres optiques, verres extra-clairs de panneaux solaires...). La production verrière, verres creux et verres plats essentiellement, est de l'ordre de 4,5 Mt (2013) en France, dans lesquels la silice représente environ 70 % du tonnage.

Fonderie : la fabrication des moules et des noyaux de fonderie est le deuxième usage en tonnage des sables siliceux. En effet, la silice possède un point de fusion supérieur à celui du fer et de la plupart des métaux, ce qui permet leur fonte en moules siliceux élaborés à partir de sables très purs.

Electrometallurgie, silicium métal : le silicium métal est extrait de quartz, de quartzite ou de sable extra-siliceux par des procédés métallurgiques utilisant des combustibles carbonés. Pour produire 1 t de silicium métal, il faut 2,9 t de silice pure et environ 3 t de combustible, ainsi que 150 kg d'électrode en graphite, d'où un rejet d'environ 3,14 t de CO₂. Le silicium obtenu sert de base à de nombreux produits minéraux ou organiques utilisés dans diverses industries : en métallurgie (à 99 % Si) en alliage avec Al, Fe, Mg..., pour la fabrication de panneaux photovoltaïques (Si de pureté 99,9999 %), et en électronique (EG-silicium, Si de pureté 99,999 999 %).

Alliages à base de silicium métal : le silicium métal, extrait par réduction de sable extra-siliceux, de quartz ou de quartzite, est utilisé essentiellement pour la fabrication :

- de ferro-silicium (FeSi), alliage lourd, résistant à l'abrasion et à la corrosion, destiné à la métallurgie et la sidérurgie ;
- de carbure de silicium (SiC ou carborundum), à partir de sables extra-siliceux et de coke de pétrole chauffés au four électrique à 3000° C. Le carbure de silicium est obtenu sous deux formes :
 - cristallisée (SiC > 97,5 %) pour fabriquer des briques réfractaires de hauts-fourneaux et des abrasifs (dureté élevée de 9,5 sur l'échelle de Mohs) ;
 - amorphe (SiC de pureté ≈ 90 %), utilisé en métallurgie comme additif dans les fontes et les aciers.

Les « fumées de silice », poudres amorphes très fines (0,1 à 10 µm), provenant de la production d'alliages de silicium, améliorent la résistance de certains bétons, pouvant être utilisées dans les constructions de type ouvrage d'art.

Charges minérales : la silice sous forme de poudres, en général très fines (micronisée à 2 µm), ainsi que la cristobalite obtenue par calcination et la silice précipitée, sont utilisées comme charge de renforcement dans les plastiques, polymères, peintures, caoutchoucs, résines, enduits, colles, mastics, vernis et encres. Elles rentrent également dans la composition de compléments alimentaires, de céramiques de haute-technologie, des ciments, des enduits, des pâtes de dentifrice...

Sables de filtration et de fracturation : des sables siliceux calibrés sont utilisés pour la filtration et la purification des eaux usées ou naturelles, ainsi que pour la fracturation hydraulique des roches dans les puits de forages d'eau, de gaz, de pétrole et en géothermie, ainsi que plus récemment dans la production des « gaz de schistes ».

BTP, sports et loisirs : en dehors des bétons et des produits de construction comme les enduits, les sables siliceux calibrés sont utilisés pour les sols sportifs, ceux de terrains de golf et d'équitation, etc.

2.3.2 Produits dérivés de la silice et domaines d'utilisation¹

Des procédés physico-chimiques utilisent et transforment la silice naturelle en silice synthétique, pour des utilisations industrielles comme charge minérale, agent de renforcement, fluidifiant, blanchisseur, détergeant, renfort de polymères, support pour les compléments alimentaires, antidérapants...

Silices précipitées : obtenues par neutralisation d'une solution de silicate de sodium par l'acide sulfurique, utilisées dans l'alimentation humaine et animale, et comme abrasif et nettoyant dans les pâtes de dentifrice, en renforcement dans les élastomères. Les silices précipitées de haute performance, hautement dispersibles, sont utilisées dans l'industrie du pneumatique ;

Gel de silice : le gel de silice, obtenu de la même manière que les silices précipitées mais à $\text{pH} < 7$, est un hydroxyde de silicium poreux, très hydrophile (possibilité d'absorber 40 % de sa masse), utilisé comme capteur d'humidité, et comme épaississant en pharmacie et en cosmétique ;

Silice colloïdale : particules en suspension de 10 à 100 μm de diamètre, en concentration aqueuse à $\text{SiO}_2 < 50\%$ en volume, et récupérées par le passage dans une solution de silicate de sodium sur les résines échangeuses de cations. La silice colloïdale est utilisée pour le polissage des plaques de « EG-silicium », et comme liant de produit réfractaire, épaississant dans les vernis, les colles et les peintures, ainsi que pour donner des propriétés anti-salissantes aux revêtements de sol et aux tissus ;

Silicate de sodium : produit de base dans de nombreuses industries, obtenu par fusion alcaline de sable extra-siliceux, ou par attaque à 180-220 °C par la soude, utilisé dans la fabrication de silice de haute performance ;

Silicones ou polyorganosilanes : polymères obtenus par réaction du silicium métal avec des composés organochlorés, comme le chlorure de méthyle CH_3Cl .

¹ Les aspects technico-économiques de ces produits seront évoqués, mais non détaillés, dans le paragraphe 4.1.6

3. Production de silice industrielle en France : gisements, exploitations, sociétés

3.1. RESSOURCES GÉOLOGIQUES, GISEMENTS, EXPLOITATIONS. MODES D'EXTRACTION ET PRINCIPES DE TRAITEMENTS

Les roches et minéraux siliceux se trouvent dans des contextes géologiques et des gisements de différents types, détritiques, métamorphiques ou primaires, assez bien répartis sur le territoire au niveau national. La gamme des matériaux siliceux de qualité industrielle produits en France est très diversifiée, car elle concerne différentes formations géologiques et des ressources variées :

- sables siliceux, de haute pureté ;
- galets de quartz ;
- galets de silex ;
- grés et quartzites en roches massives ;
- quartz ultra-purs en filons.

En 2013, 68 carrières produisant de la silice industrielle (tous types) sont recensées et identifiées dans la Base de Données Carrières et Matériaux (BDCM) du BRGM (annexe 1) et sont localisées sur la carte géologique simplifiée de la France (Figure 2).

La majorité des gisements de matériaux siliceux exploités est d'origine sédimentaire détritique. Les sables siliceux sont les gisements les plus fréquents et les plus importants : les dépôts marins épicontinentaux comme les sables de Beauchamp (Picardie) et les sables de Fontainebleau (Île de France), très purs chimiquement et à très faibles teneurs en fer et en titane, ont dans chaque cas des extensions de plus de 100 km et couvrent des surfaces de plusieurs centaines de km².

Les formations de sables fluviatiles sont localisées essentiellement en Aquitaine, en Alsace et dans le sud-est (Drôme, Vaucluse), tandis que les épandages fluviatiles de galets de quartz, issus de l'érosion de filons de quartz du Massif central, sont concentrés en Dordogne et dans le Lot.

La plupart de ces 68 exploitations répertoriées produisent majoritairement des sables siliceux à usage industriel (verrière, fonderie, silicium métal et produits à base de silice ou dérivés) et font l'objet de ce mémento. D'autres produisent uniquement des matériaux pour BTP (granulats, matériaux pour sablage, pour enduits...) et/ou des sables calibrés pour filtration, réalisation de sols sportifs et terrains hippiques. Ces dernières sont citées mais leur activité n'est pas détaillée dans cette étude.

La silice peut également être un coproduit d'exploitations de sables siliceux, à matrice kaolinique (exemple de la carrière Sibelco d'Hostun dans la Drôme, qui produit principalement du kaolin), ou un sous-produit de gisements de kaolin (sables issus des exploitations de kaolin de Bretagne, à usage BTP).

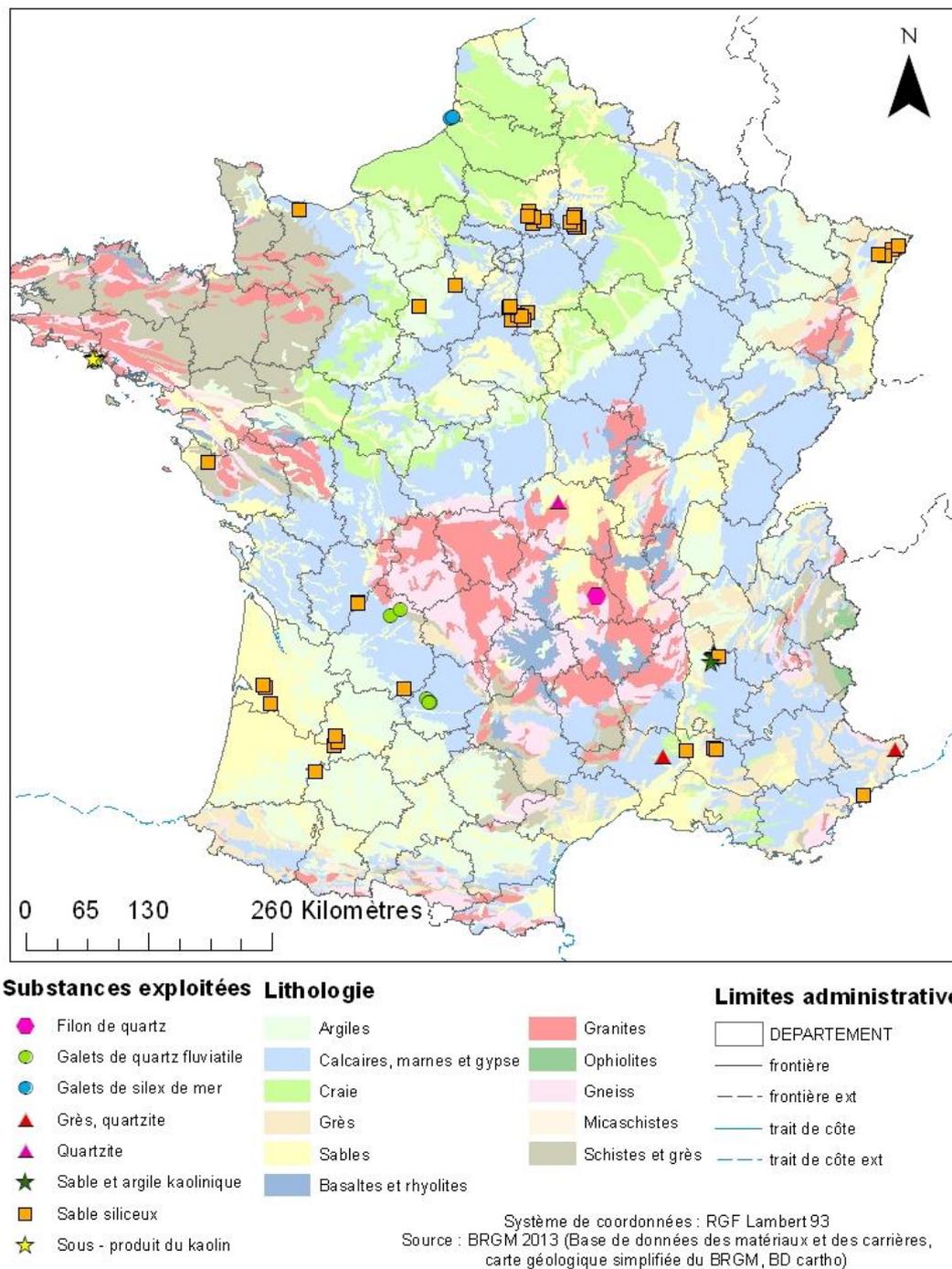


Figure 2 : Localisation des exploitations de silice industrielle (tous types) en France en 2014 (source BDCM-BRGM).

Les sites et les gisements des différents types de silice à usage industriel, exploités par plusieurs sociétés et groupes industriels, sont décrits dans les paragraphes suivants.

Les exploitations de matériaux siliceux sont soumises à la réglementation des carrières, autorisées par arrêté préfectoral. Dans le cas des sables siliceux, les autorisations d'extraction annuelle sont comprises entre 2 000 t et 1 200 000 t de matériaux, la moyenne étant de l'ordre de 300 000 t/an. La production totale autorisée pour l'ensemble de ces carrières est de 18,6 Mt/an de matériaux siliceux. Cependant, la production réelle est inférieure à ce chiffre, et certaines productions autorisées concernent des matériaux utilisés dans d'autres domaines que la silice industrielle (granulats, galets ou sables à usages décoratifs...).

Les usines de traitement des matériaux siliceux extraits, appartenant ou non aux entreprises d'exploitation, sont en général situées à proximité des carrières, afin d'éviter les surcoûts de transport. Les usines de transformation, par exemple les verreries, peuvent également être proches des sites de production.

3.1.1 Sables siliceux

Les sables siliceux forment de grands dépôts d'origine marine, fluviatile ou éolienne, avec des gisements importants dans les bassins sédimentaires. Les sables littoraux actuels ne sont pas inclus dans cette étude, ni concernés par l'inventaire. En effet, pour des raisons environnementales, la dernière exploitation de ce type, Leucate dans l'Aude, a cessé son activité au début des années 2000.

Les principaux gisements exploités se trouvent donc dans leur ensemble dans les formations géologiques des bassins sédimentaires du territoire national.

Bassin parisien

Le Bassin parisien fournit environ 70 % de la production de sables siliceux industriels en France, à partir des formations suivantes :

- sables de Beauchamp (Figure 3), d'âge Bartonien (- 40 Ma), dans l'Oise et le sud de l'Aisne, de qualité comparable aux sables de Fontainebleau (faibles teneurs en Fe_2O_3), avec des réserves d'environ 100 Mt (épaisseurs de 15 à 40 m) ;



Figure 3 - Sables de Beauchamp dans l'exploitation de Rosières (02 - source B. Pomerol).

Les sables de la formation de Beauchamp sont de très bonne qualité et servent dans l'industrie verrière ainsi que pour la fonderie et l'industrie chimique.

- sables de Fontainebleau, d'origine marine, souvent repris par un tri éolien, âgés de l'Oligocène (Rupélien -34 Ma), couvrant 350 km² dans l'Essonne, la Seine-et-Marne et le nord du Loiret. Ces sables très fins à fins sont d'une grande pureté ($\text{SiO}_2 > 98 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 150 \text{ ppm}$), avec des réserves de l'ordre de 80 Mt (sur des épaisseurs de 20 m à 55 m).

Les sables de Fontainebleau sont utilisés dans l'industrie verrière, en fonderie et dans les industries chimiques.

Sur le plan géologique et gîtologique, les sables et grès de la formation de Fontainebleau se prolongent vers l'ouest dans les Yvelines et l'Eure-et-Loir, mais ils sont moins purs, plus ou moins argileux et colorés par des oxydes, et donc ne présentent pas de bonnes qualités industrielles.

De même, dans le centre et le nord de la Seine-et-Marne, les faciès sont gréseux et les formations résiduelles sont peu épaisses et d'extension réduite, donc d'intérêt limité pour une exploitation industrielle (Figure 4).

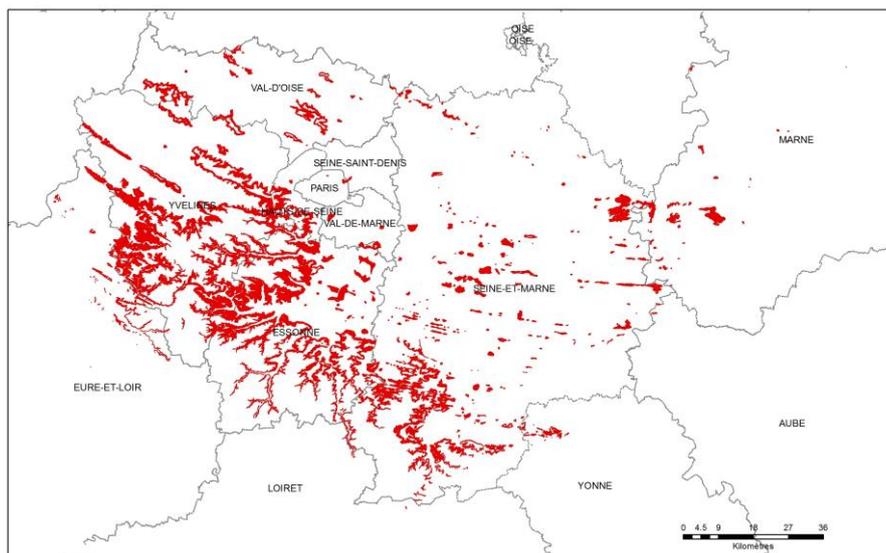


Figure 4 - Extension de la formation géologique des sables et grès de Fontainebleau, ne préjugant pas d'un intérêt économique (C. Greffié, BRGM 2014).

Les sables siliceux de Beauchamp et de Fontainebleau, fournissant 75 % de la production en France, sont largement utilisés en verrerie ainsi que dans les industries de la fonderie, de la chimie, et en BTP.

Plus accessoirement, d'autres formations sableuses du Bassin parisien ont été ou sont encore exploitées dans un objectif de valorisation industrielle :

- sables du Perche (âgés du Cénomaniens - 94 Ma) dans l'ouest du Bassin parisien (épaisseurs de 15 à 30 m). Ces sables très fins, colorés et souvent argileux, de qualité industrielle médiocre, sont exploités à Thieulin (28) ;
- sables du Thanétien (- 56 Ma), parfois purs et homogènes (Figure 5), mais en petits bancs de qualité variable, localisés dans l'est du bassin (Marne, Aube).

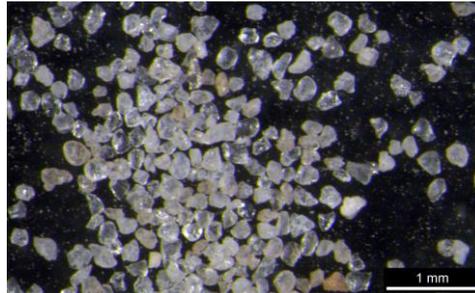


Figure 5 - Sables quartzeux très purs (200 ppm Fe_2O_3) et bien calibrés du Thanétien de la Marne (Y. Thuon BRGM, cliché à la loupe binoculaire D. Bruyère BRGM).

Sur la Figure 6 sont reportées les exploitations de sables siliceux et les sociétés en activité dans le Bassin parisien en 2013-2014 (contexte lithologique voir Figure 2) :

- sables de Beauchamp (Oise et Aisne), avec les exploitations de Samin (Baron et Villeneuve-sur-Verberie dans l'Oise, Bois-de-Billy dans l'Aisne), Fulchiron (carrières à Saint-Rémy Blanzly dans l'Aisne), Sibelco (carrières à Montgru Saint-Hilaire dans l'Aisne et Crépy-en-Valois dans l'Oise) ;
- sables de Fontainebleau (Seine-et-Marne, Essonne, Eure-et-Loir), avec les exploitations de Samin (La Chapelle-la-Reine et Buthiers en Seine-et-Marne), Fulchiron (carrières à Maisse et Milly-la-Forêt en Essonne) et Sibelco (carrières de Bourron-Marlotte en Seine-et-Marne et de Hanches en Eure-et-Loir) ;
- sables du Perche (Eure-et-Loir), exploitation Fulchiron de Thieulin.

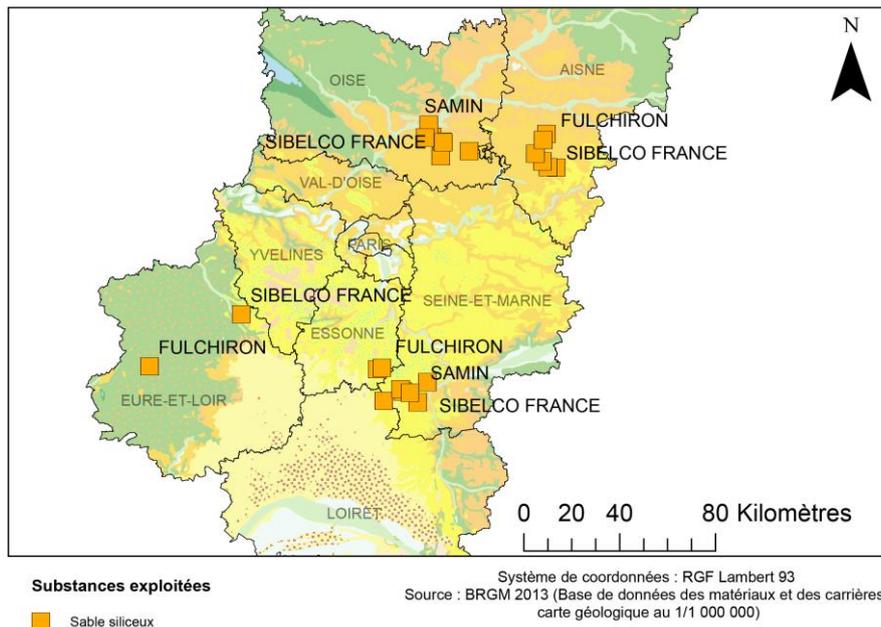


Figure 6 - Sites d'exploitation de sables industriels des sociétés Fulchiron, Samin et Sibelco dans le Bassin parisien (source - BDCM-BRGM).

D'autres exploitations de sables de moindres qualités peuvent se trouver dans ces secteurs, mais sont destinées au BTP et ne sont pas concernées par cette étude.

Bassin aquitain

Le Bassin aquitain est la 2^e région productrice de sables siliceux industriels en France, avec environ 15 % de la production nationale. Les gisements sont situés dans les formations géologiques du complexe détritique landais (d'âge Miocène - Quaternaire).

Ces formations comprennent des niveaux d'origine fluviatile, et d'autres hydro-éoliens à éoliens (dunes holocènes) : sables de Mios, sables de Castets et d'Arengeosse, d'une extension importante (Gironde, Lot-et-Garonne, Landes).

Les sables à plus de 98 % de silice, notamment les sables blancs dans le secteur de Marcheprime en Gironde (Figure 7), sont largement exploités par SIBELCO France (deux carrières à Mios) et par SAMIN (carrière de Marcheprime). Les carrières peuvent être exploitées hors d'eau (carrière SIBELCO de Belin-Béliet par exemple), ou sous eau par dragage (carrière SIBELCO du Barp par exemple). Les sables fluviatiles sont exploités à Durance dans le Lot-et-Garonne par SIBELCO.

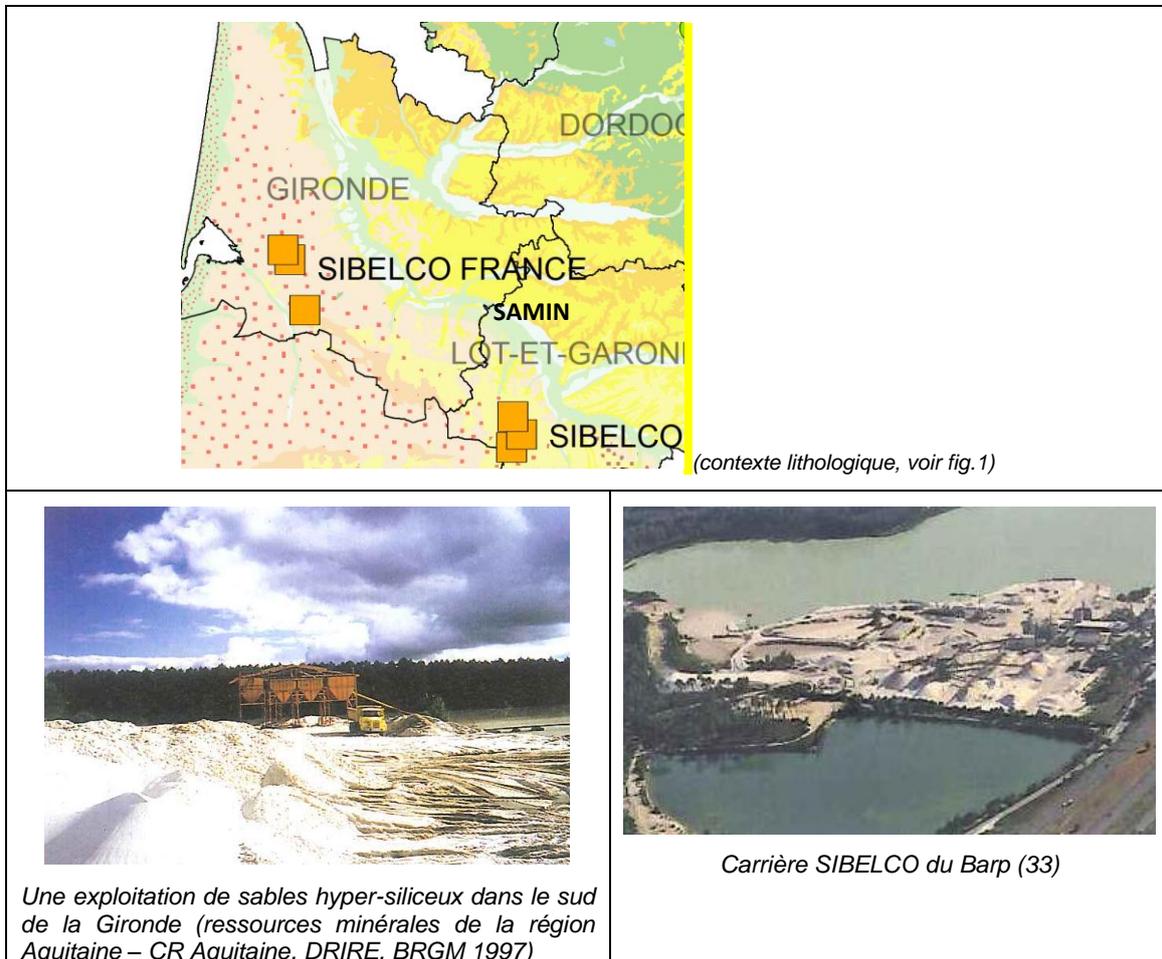


Figure 7 - Gisements et exploitations de sables industriels en Aquitaine.

Gisements du sud-est :

Dans le sud-est de la France, plusieurs gisements de sables, d'origines diverses, assez dispersés géographiquement (Figure 8, contexte lithologique voir Figure 2), sont exploités pour la production de silices industrielles.

- sables de la Drôme : ce sont des dépôts fluviatiles lenticulaires, piégés dans des poches karstiques (versant ouest du massif du Vercors), avec des épaisseurs de plusieurs dizaines de mètres. Le sable siliceux peut être de haute pureté, et en partie destiné à la verrerie (cas de la petite carrière Peysson d'Oriol-en-Royans), mais aussi mélangé avec du kaolin (10 - 12 %, qui est alors valorisé pour un usage en céramique, cas des gisements d'Hostun, exploités par SIBELCO). Les réserves sont d'environ 10 Mt ;
- sables du Vaucluse : d'origine marine (âgés du Crétacé), ce sont des sables quartzeux fins (sables ocres et sables blancs) de qualité industrielle pour certains (sables extra-siliceux), notamment ceux exploités par SIBELCO à Bédoin, au pied du Mont Ventoux.

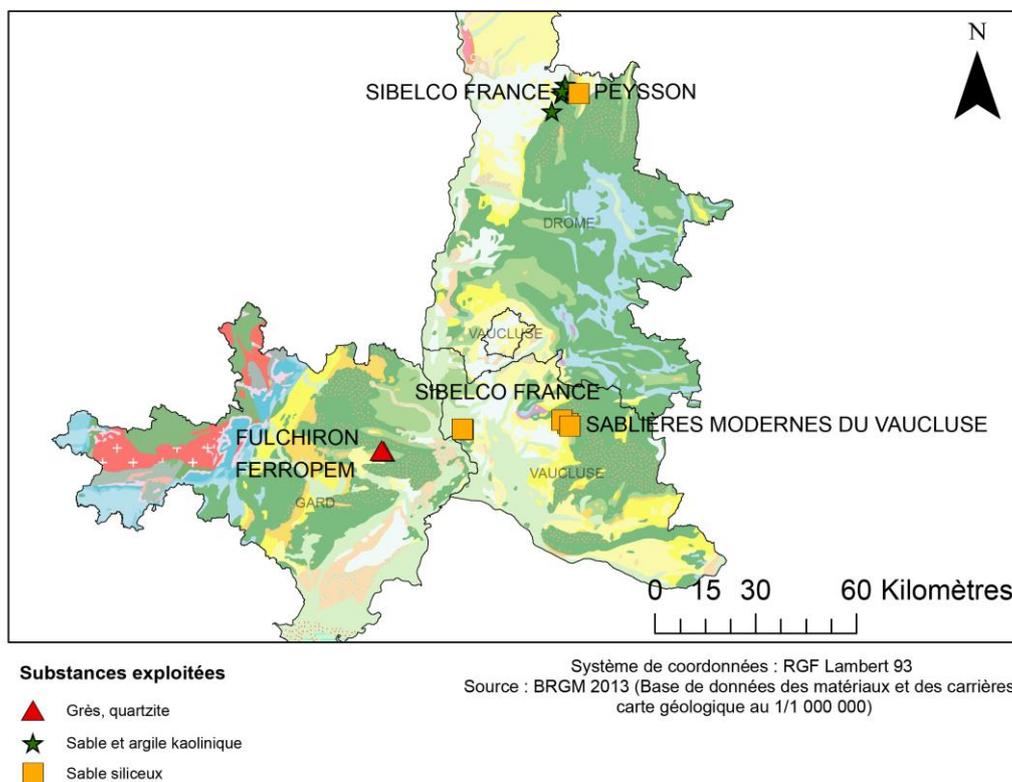


Figure 8 - Gisements et exploitations de sables industriels dans le sud-est, le gisement Fulchiron du Gard fournissant du sable issu de l'altération de quartzite (BDCM-BRGM).

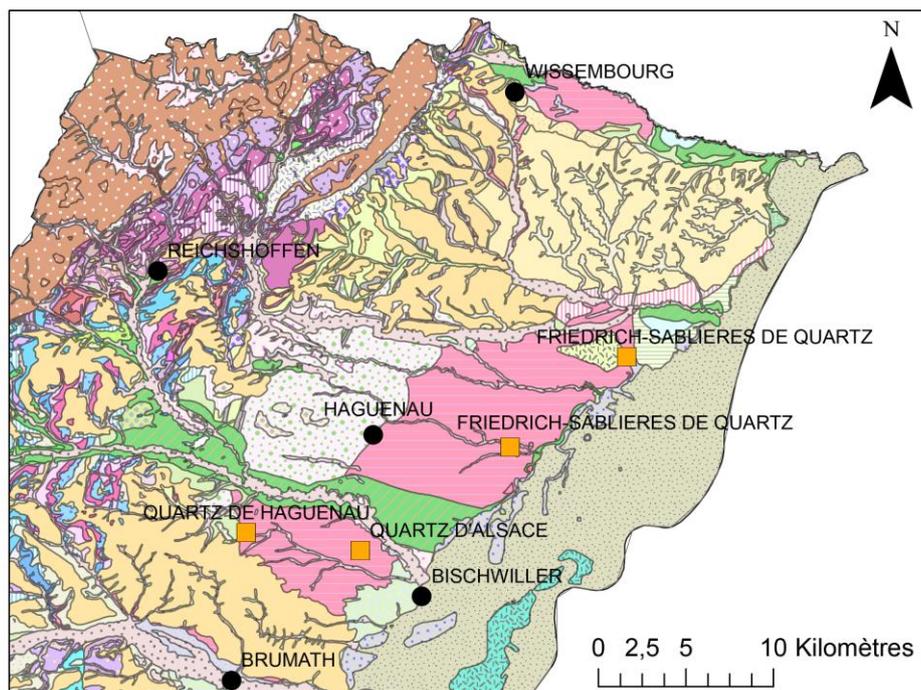
Dans les Alpes-Maritimes, les sables de Biot (site de La Valmasque), sont exploités par la société Silices et Réfractaires de la Méditerranée. La production est de l'ordre de 20 000 t/an de produits siliceux pour enduits, filtration des eaux, matériaux de décapage, sols sportifs....

La petite carrière de quartzite de Tende au nord de Nice (voir Figure 2) ne produit que des matériaux concassés pour BTP.

Plaine d'Alsace :

Dans le nord de l'Alsace (Bas-Rhin, 67), les formations alluvionnaires des sables du Pliocène, en partie issues de l'érosion des grès du Trias, et en partie d'anciens dépôts alluviaux de graviers et sables de la vallée du Rhin, sont exploitées par dragage dans des sablières ennoyées (Figure 9) :

- près de Haguenau et de Hatten par la société Friedrich (Sablières de Quartz de Hatten) ;
- au sud de Haguenau près de Kaltenhouse par la société Quartz d'Alsace et à Batzendorf par la société Quartz de Haguenau.



Exploitations de silice dans le Bas-Rhin

■ Sable siliceux

Système de coordonnées : RGF Lambert 93
 Source : BRGM 2013 (Base de données des matériaux et des carrières, carte harmonisée du Bas-Rhin au 1/50 000)

Figure 9 - Localisation des exploitations de sables siliceux en Alsace, dont une partie est destinée à un usage industriel (verrière et fonderie) (source - BDCM-BRGM).

Du fait de leur qualité, ces sables et galets concassés sont essentiellement destinés au BTP, aux produits de filtration et aux sols sportifs, mais une certaine proportion, de l'ordre de 20 à 30 % est utilisée en sables de fonderie et de verrerie (verre creux), ainsi que pour l'industrie chimique.

La production totale de silice de qualité industrielle à partir de ces trois exploitations alsaciennes est estimée à 200 000 t/an, dont environ 25 % seraient destinés à l'industrie verrière.

Modes d'exploitation et traitements des sables siliceux

Les sables siliceux à usage industriel sont généralement exploités en gradins dans des carrières à ciel ouvert, par pelles hydrauliques et chargeuses, de façon sélective selon leur couleur et leur qualité (Figure 10) :

- les morts-terrains (10 à 22 m de calcaires plus ou moins marneux dans la carrière Fulchiron de Maisse dans l'Essonne par exemple) sont décapés et utilisés pour remblayer les carrières ;

- selon les gisements, certaines couches de sables sont destinées à la verrerie (couche supérieure de 10-15 m d'épaisseur pour verrerie à Maise, couche inférieure de 25/30 m pour la fonderie, les sols sportifs...);
- les sables de moindre qualité, destinés au BTP, sont extraits de façon sélective selon les conditions.

Dans les sablières, où le gisement exploitable est en partie ou entièrement sous le niveau de la nappe phréatique, l'extraction se fait par dragage (cas de certaines carrières dans le Bassin parisien, en Aquitaine et dans les trois sablières mentionnées en Alsace).

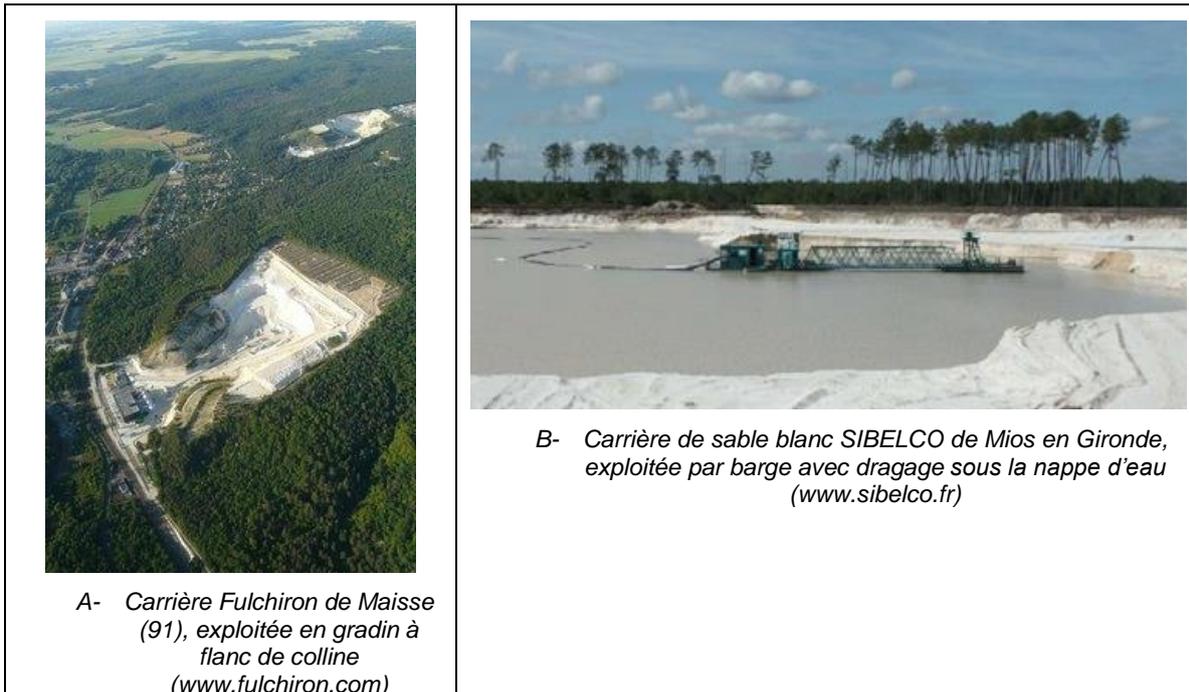


Figure 10 - Exemples de carrières exploitées en gradins et sous le niveau de la nappe.

Les sables extraits doivent être traités pour augmenter la teneur en silice, réduire le contenu d'impuretés (matière organique, oxydes, autres minéraux) et obtenir une granulométrie optimale pour les utilisations finales.

Ces opérations comportent généralement les différentes étapes suivantes :

- criblage à sec pour éliminer les éléments > 10 mm ;
- homogénéisation par malaxeurs ;
- débouage par cyclonage et lavage pour éliminer la fraction argileuse (si besoin) ;
- criblage mécanique, et classification granulométrique (calibrage par hydrocyclonage) ;
- attrition par friction en voie humide pour éliminer les oxydes de fer et les argiles (si besoin) ;
- cyclonage, flottation ou séparation magnétique pour éliminer les minéraux indésirables (oxydes, tourmaline, rutile, pyroxène, zircon...) si besoin ;
- essorage, réduction et stabilisation de l'humidité (3 % pour les sables verriers) ;
- séchage à plus de 100 °C si la définition du produit le nécessite ;
- stockage en silos, pour emballage adapté selon les destinataires.

À la suite de ces différents traitements, est obtenu un produit marchand correspondant aux normes des utilisateurs industriels. Pour la verrerie et l'isolation par exemple :

- verres blancs ($\text{SiO}_2 > 99\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,03\%$) ;
- verres colorés ($\text{SiO}_2 > 98,5\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$) ;
- laine de verre ($\text{SiO}_2 > 98\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,3\%$).

Des analyses et des essais de contrôle sont réalisés en laboratoire pour vérifier la qualité des produits, par exemple pour le sable de verrerie :

- mesure des éléments chimiques par spectromètre (oxyde de fer et oxyde d'alumine, calcium, potassium...) calculée en ppm (grammes par tonne) ;
- granulométrie avec des tamis (63 à 400 microns) ou au laser pour la silice broyée (grains de 5 à 100 microns) ;
- forme et qualité des grains.

L'expédition des sables traités en usines se fait par voie-ferrée ou par la route.

3.1.2 Grés quartzitiques et quartzites

Les gisements de grés quartzitiques, roches provenant de la diagenèse et de la cimentation de sables siliceux, ainsi que ceux de quartzites métamorphiques, sont peu fréquents en France métropolitaine.

Les sites renfermant des matériaux de qualité industrielle, à fortes teneurs en silice, sont donc rares, et les exploitations sont peu nombreuses. Les seules exploitations se trouvent dans le Massif armoricain. Les quartzites « armoricains », roches dures à faciès colorés de faible pureté, sont exploités mais ne peuvent convenir qu'à la production de granulats.

Exploitations de quartzites et de grés quartzitiques

Les exploitations de quartzites et grés quartzitiques, de qualité réellement industrielle, recensés dans la BDCM, sont situées :

- dans l'Allier, où les quartzites massifs du gisement de Meillers (âge Autunien), ont été très fortement indurés et « épurés » par des processus hydrothermaux, et sont exploités par la société CERF, filiale de Colas (Figure 11). La production comporte d'une part des matériaux pour granulats de bonne qualité (environ 200 000 t/an), d'autre part des quartzites purs à 98-99 % de SiO_2 (50 000 à 55 000 t/an) qui sont destinés à la production de silicium métal et d'alliages.

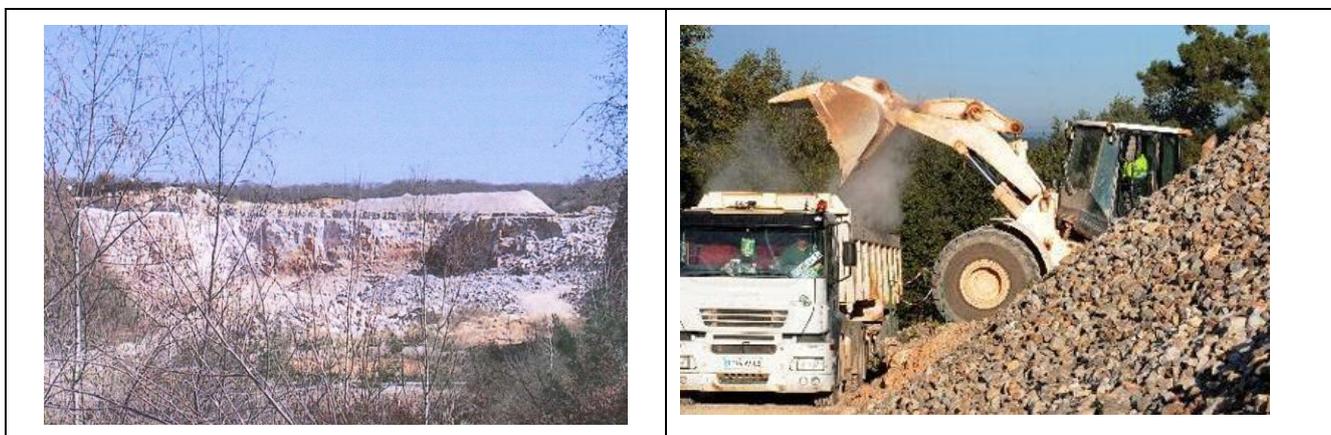


Figure 11 - Carrière de quartzite de Meillers (03) et produits concassés destinés à l'industrie (Atlas DREAL 2014, La Montagne octobre 2010).

Ces quartzites, à très faibles taux de titane et d'alumine, sont traités pour la production de silicium métal et d'alliages à base de silicium dans l'une des deux usines Ferropem de Savoie (Château-Feuillet ou Montricher), où ils sont acheminés par voie ferrée.

- dans le Gard à Vallabrix (Figure 12), où les grés quartzitiques indurés (d'une centaine de mètres d'épaisseur, à 99 % de SiO₂) sont valorisés par Fulchiron pour alimenter l'usine de ferrosilicium de FerroPem de Laudun, située à proximité. Les produits de leur désagrégation en sable fin, très purs, servent pour la verrerie, les fibres de verre, la fonderie et les charges minérales. La production totale est de l'ordre de 280 000 t/an (dont granulats sous-produits).

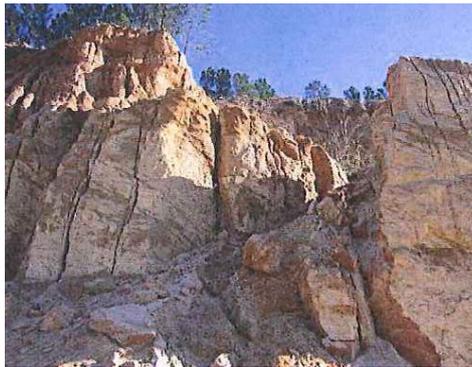


Figure 12 - Grés quartzitiques de la carrière de Vallabrix (30 - source RTM-ONF 2012).

- dans les Alpes-Maritimes (Tende), avec une petite production (15 kt/an) de quartzites pour granulats et sables concassés pour BTP et sols sportifs, assurée par la société Silices de la Roya.

Modes d'exploitation et traitements des grés et des quartzites

Les quartzites et grés quartzitiques étant des roches dures, ils sont extraits par abattage à l'explosif ou au brise-roche. Dans le cas des quartzites de Meillers, la dynamite est introduite dans des forages de 15 m de profondeur. Les blocs destinés à la métallurgie du silicium sont concassés entre 40 mm et 130 mm, pour être acheminés par camion jusqu'à la ligne ferroviaire, puis transvasés dans des wagons à destination des usines FerroPem des Alpes (Savoie) ou de l'Ain.

Les grés quartzitiques de Vallabrix sont plus ou moins indurés et semblent s'altérer en partie et devenir friables, ce qui facilite leur extraction et leur mise en œuvre pour une utilisation comme sables pour moules de fonderie.

3.1.3 Galets de quartz

Les gisements de galets de quartz, concentrés en Dordogne et dans le Lot, sont issus du démantèlement de filons de quartz du socle du Massif central. Ils ont été formés après un transport fluviatile par dépôts dans d'anciens chenaux, et accumulation exclusive de galets de quartz au sein de formations argilo-sableuses (UFG, 2007).

Les galets de quartz sont exploités à des fins industrielles en Dordogne (depuis les années 1980, 2 carrières) et dans le Lot (depuis 2000, 1 carrière). Ceux qui ont de très faibles teneurs en impuretés (Ti, Pb...) sont destinés à l'électrométallurgie pour la production de silicium métal et d'alliages à base de silicium, les galets de moindre qualité étant valorisés comme granulats, ainsi que la fraction sableuse qui les contient.

Les deux carrières en activité en Dordogne, avec une usine associée commune, ainsi que la carrière dans le Lot-et-Garonne, avec une usine associée, sont toutes les trois opérées par Imerys Ceramics France (<http://www.imerys.com/>).

Sites de Dordogne (Boudeau, Saint-Paul-la-Roche)

- carrière de Boudeau (commune de Saint-Jean-de-Côle) : production de galets de quartz de l'ordre de 100 000 t/an, ainsi que de 120 000 t/an de co-produits et sous-produits (sables et granulats concassés) ;
- carrière du Petit Clos à Saint-Paul-la-Roche : exploitation de galets de quartz laiteux à translucides, en trois lentilles (épaisseurs 25 m, 8 m et 8 m), production d'environ 40 000 t/an.

L'usine Quartz de Dordogne est implantée sur le site de Saint-Jean-de-Côle : les matériaux produits après traitement sont destinés à l'électrometallurgie, pour la production de silicium métal et de ferrosilicium, base des alliages haut-de-gamme utilisés dans les industries automobiles et aéronautiques (environ 55 %), et au BTP (environ 45 %).

Site du Lot (Thédirac)

La carrière de Thédirac (Figure 13) est exploitée jusqu'à 50 m de profondeur, avec un tout-venant contenant en moyenne 20 % de galets de quartz (teneur minimale requise pour l'entrée en usine), 65 % de sables et graviers et 15 % d'argiles.

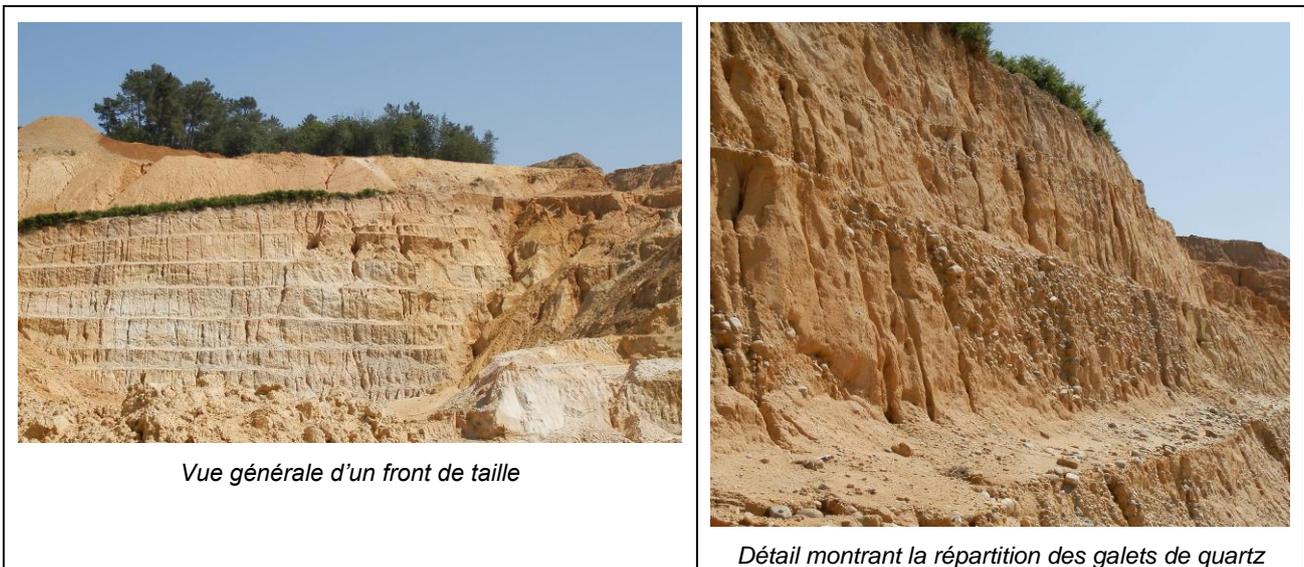


Figure 13 - Front de taille de la carrière de Thédirac : galets de quartz dans une matrice argilo-sableuse (clichés I. Bouroullec BRGM - 2014).

L'usine de Thédirac produit, après traitement, environ 400 000 t/an de matériaux, dont 30 % de produits quartzeux purs qui sont destinés à l'électrometallurgie et 70 % de galets impurs concassés et de sables pour BTP.

Ces proportions sont susceptibles de varier d'une année à l'autre selon la proportion des galets de quartz par rapport aux autres matériaux.

Modes d'exploitation du gisement du Lot, traitements des galets de quartz

Après extraction par pelle hydraulique en gradins de 1,5 m à 3 m, et chargement sur dumper, les matériaux sont transportés sur une trémie de tout-venant, où se font éventuellement des mélanges de qualités différentes.

Après passage sur une 2^e trémie, les matériaux - 16 mm et + 120 mm sont remis en carrière. Les stocks de trémie sont acheminés à l'usine par un convoyeur (Figure 14).

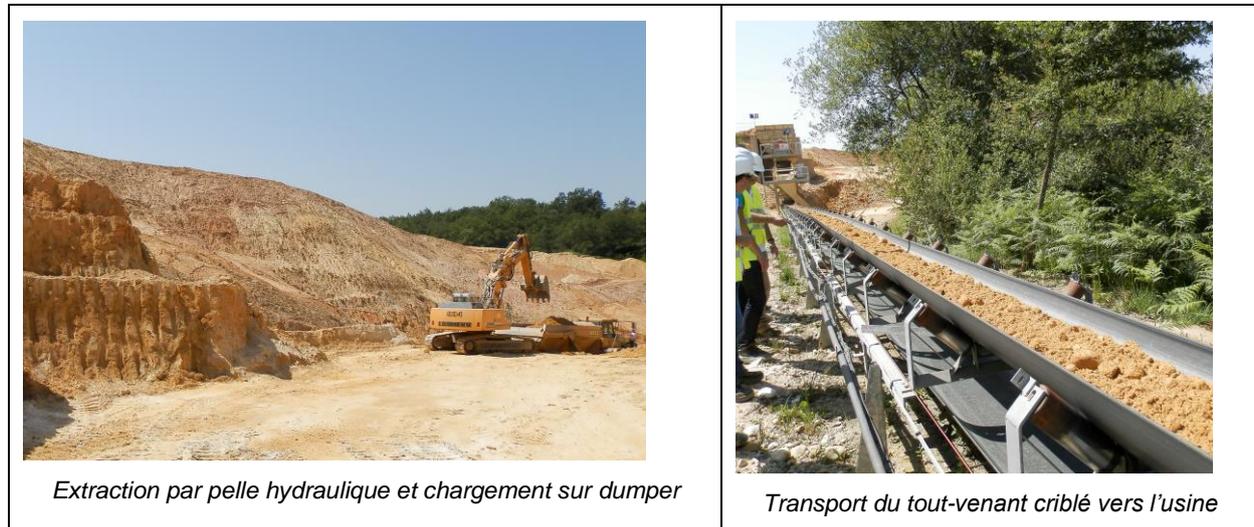


Figure 14 - Extraction et transport du tout-venant sur le site de Thédillac dans le Lot (clichés I. Bouroullec BRGM - 2014).

Le traitement en usine consiste à réaliser (source : revue Géologues n° 155, Figure 15) :

- un 1^{er} débouillage, puis criblage à 3 mm ;
- un 2^e débouillage et criblage des fractions > 3 mm (de 3 à 120 mm), l'ensemble avec charge d'eau de 800 m³/h, recyclée à 98 %.

Dans les fines de débouillage, les sables 0-3 mm sont récupérés après passage en cyclone double, et la fraction < 80 µm, floculée et décantée, passe en filtre presse puis est remise en verse. Pour la fraction > 3 mm, la suite des opérations comprend :

- 60-120 mm : extraction manuelle du quartz impur et des boules d'argile (capacité de production 25 t/h) ;
- 25-60 mm : essorage, tri optique (pour obtenir 99 % de produit blanc), tri manuel final (capacité de production 50t/h) ;
- 12-25 mm : tri optique (capacité de production 10 t/h) ;
- 3-12 mm : variété granulats BTP, stocké à part (10 t/h).



Figure 15 - Étapes de traitement et stockage des produits concassés à l'usine de Thédillac (clichés I. Bouroullec BRGM - 2014).

Les rejets des tables de tri 60-120 mm et 25-60 mm sont retriés pour éliminer les galets noirs et les boules d'argile, le produit obtenu étant destiné à la filière ferrosilicium, qui utilise un matériau moins riche en silice que celle du silicium métal.

In fine, c'est donc la fraction quartzeuse > 12 mm qui constitue le produit haut-de-gamme de qualité « silicium ». À l'issue de ces traitements, la production de quartz pour industrie de l'usine de Thédillac est de l'ordre de 130 000 t/an, et celle de coproduits pour le BTP d'environ 270 000 t/an (chiffres de 2012).

Les clients industriels pour la production de silicium métal, à partir de ces galets de quartz très purs, sont FERROPEM (expédition par voie ferrée vers les usines de Château-Feuillet et Montricher en Savoie et des Clavaux en Isère), ainsi que ELKEM, producteur de silicium métal en Norvège (expédition par bateau depuis Bordeaux).

La qualité moins pure pour l'élaboration de ferrosilicium est destinée à l'usine FerroPem de Pierrefitte dans les Hautes-Pyrénées.

3.1.4 Galets de silex

Les silex, constitués de calcédoine (autre forme cristalline de la silice) sont le résultat de processus diagénétiques de concentration sous forme de nodules (de taille centimétrique à décimétrique) présents essentiellement dans les formations de la craie du Bassin parisien et du Bassin aquitain (dépôts d'âge Crétacé). Dégagés de la matrice carbonatée par l'érosion, les silex peuvent constituer, sous forme de galets ou de graviers, des gisements d'intérêt économique.

Le principal gisement de galets de silex, unique en Europe par son importance et les conditions de sa formation, se trouve en baie de Somme. Il résulte de l'érosion des craies à silex de la côte normande et de la côte picarde, de leur transport par les courants O-E, et de leur accumulation de part et d'autre de la baie.

L'exploitation et le traitement de ces galets sont réalisés par une dizaine d'entreprises (www.baiedesomme.org. bulletin n° 52).

Les extractions se font au sud de la baie (site du Hourdel sur la commune de Cayeux-sur-Mer, d'une part sur l'estran en domaine maritime (avec projet de création d'une zone spéciale de recherche et d'exploitation de galets de silex - article L 321-1 du Code Minier en vigueur), d'autre part à terre dans l'arrière-cordon (Figure 16), ainsi qu'au nord de la baie, à terre, sur les communes du Crotoy et de Rue.

Cependant, c'est uniquement dans la partie sud de la baie qu'ont lieu les activités industrielles pour la valorisation des silex comme matière première siliceuse de haute qualité et pureté. Les galets de l'estran sont de meilleure qualité industrielle que ceux des anciens cordons de la zone arrière-littorale, car ils ne sont pas altérés, sont mieux calibrés et plus homogènes (www.ot-cayeuxsurmer.fr).



Figure 16 - Vue aérienne du site du Hourdel sur la commune de Cayeux-sur-Mer (source Google Earth, 2016) où sont exploités les galets de silex, à terre et sur l'estran, avec rechargement du tonnage extrait sur l'estran (en rouge) par un tonnage équivalent (en bleu).

Les galets de silex extraits à Cayeux-sur-Mer, principalement au Hourdel, à usage industriel et pour production de granulats de spécialité, représentent un tonnage de l'ordre de 330 000 t/an (2013-2014), et sont de différentes qualités :

- galets ronds, produits rares, pour le broyage : utilisés dans les broyeurs à boulets pour l'industrie céramique, la micronisation de minéraux industriels (feldspath, silice, zircon...), etc. ;
- galets à haute teneur en silice, non altérés, de formes diverses pour la calcination et la production de silice calcinée (cristobalite) ;
- galets destinés à être concassés, utilisés comme granulats décoratifs, clairs ou colorés, comme sables pour filtration, abrasifs, etc.

Ils sont exploités, pour ces différents usages industriels ainsi que pour le BTP, par trois principales sociétés spécialisées :

- GSM (www.gsm-granulats.fr, filiale d'Italcementi) : environ 240 000 t/an, destinés surtout à la production de granulats (plus de 90 %), mais aussi à l'industrie, avec l'usine de concassage et de tamisage GSM du Hourdel à Cayeux-sur-Mer (anciennement usine Chatelet, où sont élaborés une vingtaine de matériaux de granulométrie allant 120 μm à 20 mm) ;
- SIBELCO France (www.sibelco.fr ex-Delarue www.delarue-sas.fr) : production environ 30 000 t/an, surtout des galets ronds, utilisés pour le broyage de minéraux industriels (feldspath, silice, carbonates), et pour la confection de poudres destinées à l'industrie céramique ;
- SILMER (www.silmer.fr groupe Gagneraud) : production d'environ 60 000 t/an, dont 35 000 t extraites dans le cordon littoral de galets du domaine maritime (qui sont polis par la mer et sans altération de surface), surtout destinés à la production de silice calcinée (quartz/cristobalite), et 25 000 t extraites à terre sur le site du Hourdel.

La production totale de galets à usage industriel, constitués de silice pratiquement pure (98,3 % à 99 % SiO_2) peut donc être estimé à environ 110 000 t/an (2012-2014).

Modes d'exploitation des galets de silex en baie de Somme, traitements spécifiques et valorisation

L'exploitation des galets de silex à terre (voir Figure 16) se fait, sous tranche d'eau, par une drague flottante, le transport s'effectuant ensuite par convoyeurs à bandes jusqu'à la zone de traitement des matériaux. Dans le secteur du Hourdel, plus de 40 % de ces galets ainsi extraits en carrière sont de qualité « industrielle » hors granulats.

Une particularité de l'exploitation de galets au sud de la baie de Somme est la collecte manuelle sur l'estran, donc dans le domaine public maritime, effectuée par la société SILMER (35 000 t/an). En effet, les galets y sont sélectionnés de cette manière, pour leur forme arrondie (usage pour le broyage) et leur pureté (usage pour la calcination).

L'exploitation GSM EURARCO du Crotoy, au nord de la baie de Somme, produit par la même méthode de dragage environ 1 Mt de galets, exclusivement destinés au BTP comme granulats concassés. Une petite partie de la production sert à compenser les extractions du domaine maritime public du sud de la baie, par rechargement des cordons littoraux. D'autres exploitants de galets sont également implantés en partie nord de la baie de Somme aux alentours du Crotoy, pour production de matériaux à usage de granulats BTP (Vermeulen, SAMOG, Marquenterre Minéraux).

Les produits à usages industriels sont de types différents : galets calcinés, à haute température pour les qualités les plus pures utilisées comme charge minérale haut-de-gamme, ou à température moins élevée pour les qualités utilisées comme charges minérales dans divers usages en BTP et galets broyés.

Ces produits sont résistants aux acides, bases, sels et hydrocarbures et leurs qualités physico-chimiques trouvent des applications dans des domaines très variés : routes, BTP, céramiques, mobilier sanitaire, peintures, cosmétiques, prothèses dentaires, etc.

• Calcination des galets

L'unité de calcination SILMER du Hourdel traite au total environ 72 000 tonnes de galets annuellement :

- les galets de haute qualité, de couleur bleue, ayant la plus grande pureté en silice, sont calcinés à 1 600 °C, produisant de la cristobalite blanche (à forte valeur ajoutée, Figure 17), qui est utilisée après broyage très fin sous forme de poudre, servant de charges dans la faïencerie (« faïence anglaise ») et la céramique, les peintures, la fonderie, les produits réfractaires, les produits de polissage des métaux fins et précieux, certains dérivés de la silice (silicates, silicones...). La production de cristobalite haut-de-gamme est de l'ordre de 15 000 t/an ;
- les galets calcinés à moins haute température, environ 900 °C, donnent un produit de qualité différente, utilisé comme charges minérales dans les peintures routières réfléchissantes, les matériaux composites, les ciments et enduits, les bétons architectoniques, les colles et mastics, les résines, les sols industriels.



Figure 17 - Galets de silex, cru et après calcination (transformation de la calcédoine en cristobalite blanche, source Claire König, Futura Sciences).

- **Galets ronds pour broyage en concasseurs**

En l'état, les galets de forme ronde, très résistants aux chocs et inertes chimiquement, sont utilisés dans des concasseurs comme agents de broyage : micronisation d'autres minéraux industriels (feldspaths, silice, zircons...), et pour la confection de pâtes céramiques.

- **Galets concassés et silice broyée**

Les galets de silex de haute qualité sont concassés et broyés pour usage dans de nombreuses applications industrielles.

La silice crue broyée permet de fabriquer plus d'une trentaine de produits dont la granulométrie varie de 120 µm à 20 mm et que l'on retrouve dans de nombreux secteurs industriels :

- filtration des eaux potables, résiduaires ou industrielles ;
- sablage par voie humide, décapage, dépolissage ;
- bétons spéciaux à haute résistance et sols industriels ;
- régénération des eaux de piscine ;
- épuration des liquides ;
- graviers d'alimentation pour l'aviculture ;
- production de toiles et papiers abrasifs.

Les granulats clairs sont destinés aux bétons, à la faïencerie, aux applications routières (granulat blanc antidérapant et rétro-réfléchissant, incorporés dans les couches de roulement, produits de marquage de la signalisation horizontale, etc.).

Les granulats plus ordinaires, utilisés comme graviers décoratifs, sont produits à partir des refus des autres catégories.

3.1.5 Filons de quartz de haute pureté

Le quartz pur en filons n'est plus exploité en France que sur un seul site, celui de la Chapelle-Agnon dans le Puy-de-Dôme, par la société Quartz et Minéraux. La production des deux filons est d'environ 25 kt/an, le quartz étant surtout utilisé dans l'industrie céramique haut-de-gamme, ainsi que pour la fabrication de bétons architectoniques. Une partie de cette production semble également être destinée à l'électrometallurgie pour la fabrication de silicium métal, mais la répartition entre ces trois débouchés industriels n'est pas connue.

Par ailleurs, l'exploitation de quartz de Mausset à Magnac-Laval (87) a cessé son activité depuis une dizaine d'années, sans que l'on sache si le gisement est épuisé.

4. Filières industrielles de la silice : utilisations, produits et acteurs, marchés

4.1. DOMAINES D'UTILISATION DE LA SILICE, PROPRIÉTÉS ET SPÉCIFICATIONS DES PRODUITS, ACTEURS INDUSTRIELS

4.1.1 L'industrie verrière

La silice, sous forme de sables siliceux de haute pureté, est utilisée principalement dans le domaine de la verrerie. Celle-ci représente une activité industrielle de premier ordre sur le plan économique, avec des technologies d'élaboration de plus en plus complexes, depuis la fabrication de verres creux, dont les caractéristiques s'améliorent sans cesse, à celle des verres plats et des verres technologiques à haute performance (aéronautique, fibres optiques, panneaux solaires...).

La production industrielle de verres en France (verres creux et verres plats essentiellement) est assez variable au cours des dernières années : 4,625 Mt en 2010, 5,025 Mt en 2011, de l'ordre de 4,600 Mt en 2012 et de 4,495 Mt en 2013 (source www.fedeverre.fr). Les sociétés adhérentes à Fedeverre sont les suivantes :

Chambre Syndicale des Verreries Mécaniques de France :



Chambre Syndicale des Fabricants de Verre Plat et verre de silice :



Chambre Syndicale des Verreries Techniques :



La localisation des usines des membres de Fedeverre est représentée Figure 24.

² Verallia a été vendu en 2015 par Saint-Gobain à un fonds d'investissement américain

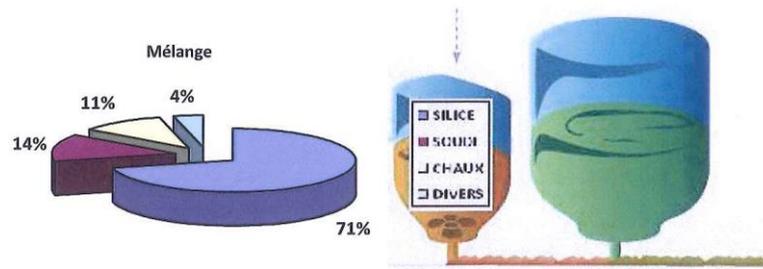


Figure 18 - Sites industriels de 42 usines des membres de Fedeverre (2013).

Le chiffre d'affaires HT de l'ensemble des industries du verre mécanique a été de 3,917 milliards d'euros en 2013 : verres creux - 2,328 Mds €, verres plats - 758 M€, laines et fils de verre - 676 M€, verres techniques et verres de silice - 154,5 M€.

Environ les deux tiers du chiffre d'affaires de l'industrie du verre sont réalisés sur le marché intérieur français. Les 34 % restants proviennent des exportations.

Rappel : le verre est réalisé à partir des composants présentés dans la Figure 19. Les verres les plus répandus sont les verres sodiques-calciques (oxydes de sodium et de calcium comme fondants et stabilisants) pour la fabrication des verres plats, des verres creux et des verres pour ampoules. Les autres types de verres : verres borosilicatés, verres au plomb, vitrocéramiques, ont des utilisations plus techniques et spécifiques.



Le calcin est désormais la principale matière première des verriers, certains fours utilise jusqu'à 95%.

NOM	FONCTION	Mais encore
LA SILICE	VITRIFIER	Apporté par le sable siliceux
LE CARBONATE DE SOUDE	FONDRE	Permet d'abaisser la température de fusion de la composition
LA CALCITE		Calcaire naturel sous forme de chaux.
LE SULFATE DE SOUDE		En substituant au carbonate
LE CALCIN	AMORCER LA FUSION	Verre concassé qui provient des verriers ou de la récupération ménagère.
LA MAGNESIE	STABILISER	Apporté par la Dolomie, qui permet au verre en cours de travail de se maintenir suffisamment plastique sur un long palier de température.
L'ALUMINE	AUGMENTER LA RESISTANCE THERMIQUE, MECANIQUE ET LA VISCOSITE	Apporté par le Feldspath
LE MINIMUM	REFRINGER	Réfraction à la lumière
LA BARYTE		
LE BORAX	BAISSER LE COEFFICIENT DE DILATATION	Verre spéciaux
LE BIOXYDE DE MANGANESE	COLORER	Pour colorer le verre vert
SELENIUM		à faible dose
LES OXYDES METALLIQUES		Fer, cuivre, chrome, cobalt (décolore le verre blanc)

Toutes ces matières premières doivent être employées sous forme pulvérulente et posséder avant leur enfournement un degré de siccité élevé.

Figure 19 - Intrants minéraux dans la composition des verres (www.univerre.fr).

Parmi les intrants minéraux utilisés pour la fabrication des verres, on distingue :

- **les formateurs ou corps vitrifiants** : silice (provenant de sables siliceux, à hauteur de 60 à 70 %), ou de calcin (verre recyclé), et oxyde de bore pouvant former la structure du verre ;
- **les fondants** : oxydes alcalins (Na_2O , K_2O , CaO) provenant de feldspaths, de carbonates de calcium, de magnésium ou de phonolites. Ces oxydes ont pour but d'abaisser la température de fusion du SiO_2 et du B_2O_3 ;
- **les stabilisants** : des oxydes alcalino-terreux (CaO , MgO , ZnO , Fe_2O_3) provenant de calcaire ou de dolomie et des alumines (Al_2O_3) sont ajoutés lors de la fabrication afin d'augmenter la résistance du verre aux agents chimiques et aux contraintes mécaniques ;
- **les colorants** : des oxydes de fer, de chrome, sont employés pour obtenir une couleur verte, des oxydes de cobalt et de nickel donnent des couleurs bleues et grises au verre.

Verres creux

Le verre creux est fabriqué à partir de matières premières ou de verre recyclé (calcin). Dans le premier cas, les sables siliceux utilisés comme agent vitrifiant sont moins purs que ceux utilisés dans le verre plat (≈ 97 à 99 % de SiO_2). Les oxydes de fer (si leur teneur est $> 0,15$ %) apportent la coloration verte aux bouteilles de verre. Dans de second cas, le verre recyclé doit être refondu avec un nouvel ajout de carbonates (Na, Ca, Mg selon les cas).

Les spécifications générales des sables entrant dans la composition des verres creux sont indiquées dans le Tableau 1.

Sable siliceux pour verre creux	Min SiO_2 (%)	Max Al_2O_3 (%)	Max Fe_2O_3 (%)	Max TiO_2 (%)	Granulométrie
Coloré	97,0 à 98,9	0,15 à 0,60	0,15 à 0,25	0,1	Homogène 0,1 à 0,5 mm
Blanc	98,8 à 99,5	0,1 à 0,6	0,03	0,02	

Tableau 1 - Spécifications des sables utilisés dans la réalisation de verres creux (Barthelemy, 1999 ; Sidex, 2002 ; Hugues, 2013).

Le verre creux est destiné au secteur de l'emballage de produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques (bouteilles, bocaux, et flacons) ainsi qu'à celui des articles de ménage (verre de table). Le verre recyclé ou calcin rentre dans le procédé de fabrication du verre creux. Il couvre actuellement de 60 à 90 % des besoins en matières premières (Fédération des Industries du Verre, 2013). Le taux de recyclage du verre augmente de 2 % en moyenne par an.

L'industrie du verre creux a enregistré une production de 3,299 Mt en 2013, contre 3,415 Mt en 2012 et 3,631 Mt en 2011, soit une baisse de plus de 9 % en deux ans. La bouteille représente en tonnage 2,575 Mt en 2013.

Le flaconnage et les pots, toujours regroupés dans les statistiques professionnelles verrières, ont enregistré en 2013 une production de 0,456 Mt (0,465 Mt de 2012). La part de la gobeletterie est stable par rapport à 2012.

Les principaux fabricants de verres creux et verres de table en France sont :

- Verallia (n° 1 en Europe et en France avec 6 usines, n° 3 mondial) vendu par Saint-Gobain en 2015 au fonds d'investissement américain Apollo ;
- OI France, du groupe américain OI, n° 1 mondial ;
- Arc International, entreprise spécialisée dans la vaisselle et la verrerie de table ;
- Duralex, VOA - Verrerie d'Albi, Saverglass...

Verres plats

En dehors de Saint-Gobain Glass, n° 1 en France et n° 2 mondial après Asahi Glass Co (AGC, Japon), les autres industriels dans le secteur du verre plat sont des filiales de grands groupes (Pilkington, du groupe AGC Glass Europe, ainsi que Glas Trosch - Suisse, Interpane - Allemagne...).

La fabrication de verre plat est réalisée dans de grandes unités industrielles disposant d'installations spécifiques, ou lignes de *float*, mises au point par Sir Alastair Pilkington en 1959. Le verre en fusion, à une température de $1\ 000$ °C, est versé de manière continue depuis un four pour se répandre sur un bain peu profond fait d'étain fondu. Le verre flotte sur l'étain, s'étale et forme une surface parfaitement plane. L'épaisseur est contrôlée grâce à la

vitesse à laquelle la feuille ou ruban de verre se solidifiant est retiré du bain. Après recuisson, le verre apparaît avec des faces quasiment parallèles.

Le verre plat est vendu en l'état ou travaillé par des spécialistes du façonnage (plus de 400 sites en France), pour les marchés du bâtiment et de l'automobile (Figure 20).



Figure 20 - Unité de float-glass de Saint-Gobain en Grande-Bretagne (source Saint-Gobain).

Les verres plats sont constitués en moyenne de 75 % de silice provenant de sables siliceux purs ou « extra siliceux », de 10 % d'alcalins (CaO et MgO) provenant de calcaires et dolomies et de 15 % de carbonate de soude NaCO_3 .

Les propriétés des sables utilisés dans la fabrication du verre plat est résumé dans le tableau suivant (Tableau 2) :

Min SiO_2 (%)	Max Al_2O_3 (%)	Max Fe_2O_3 (%)	Max TiO_2 (%)	Granulométrie	Remarques
98 à 99,5	0,2 à 0,5	0,007 à 0,01	0,02	Homogène : 0,1 à 0,5 mm	Cr/Co < 2 ppm Cu et Ni à éviter

Tableau 2 - Spécifications des sables utilisés pour verres plats (Sidex, 2002).

Le verre plat est utilisé dans le domaine du bâtiment (56 %) et dans l'industrie automobile (44 % selon les données de la Fédération des Industries du Verre, 2011).

Depuis plusieurs années, cette industrie a évolué pour produire des verres ayant des fonctions d'isolation phonique et thermique, de protection solaire et de sécurité de plus en plus performants (verres autonettoyants, verres trempés, verres feuilletés, vitrages isolants). De manière générale, plus un verre a un pourcentage de silice élevé plus son coefficient de dilatation est faible et plus il est résistant.

Parmi les réalisations de prestige, on peut mentionner la Pyramide du Louvre, qui associe verre feuilleté et verre trempé.

La production de verres plats a été de 0,778 Mt en 2013, contre 0,856 Mt en 2012. Les produits de base, qui font seuls l'objet des statistiques officielles, sont, soit revendus en l'état, soit transformés en glaces et verres trempés, en verres feuilletés ou en vitrages isolants (vitrages multiples destinés à l'isolation thermique).

Les verres techniques

Les verres techniques, utilisés dans des secteurs très spécifiques de l'industrie, sont fabriqués à partir de sables extra-siliceux ($\text{SiO}_2 > 99\%$). Les fabricants de verres techniques ne sont pas tous membres de Fedeverre, aussi ils sont mentionnés dans ce cas, du moins les principaux d'entre eux. Les verres techniques sont les suivants (Barthélémy et Lagny, 2003 ; Infovitrail, 2013) :

- verres de silice : ils sont fabriqués avec au moins 99 % de silice, ce qui les rend très purs et très transparents, réfractaires avec une forte résistance aux chocs thermiques (jusqu'à 1 700 °C), ainsi qu'à la corrosion. Ils sont employés dans la réalisation d'éléments optiques, de miroirs de télescopes et de lampes à halogène, étant par ailleurs soudables au métal ;
- verres au plomb : ils sont constitués en moyenne de 62 % SiO_2 , 21 % PbO et 7 % de potasse. L'ajout de l'oxyde de plomb donne un indice de réfraction très élevé au verre. Le nom cristal de verre est donné uniquement au verre au plomb à plus de 24 % de PbO . Ces verres sont utilisés en optique (lentilles et objectifs d'appareils optiques), en cristallerie et verrerie d'art, dans la réalisation des téléviseurs et en électronique. Si les teneurs en plomb dépassent 60 %, le verre peut être utilisé comme protection contre les rayons X ;
- verres borosilicatés : ces verres sont composés de 80 % de silice, 13 % de bore anhydre, 4 % de soude et 3 % d'alumine. Les oxydes de bore augmentent la stabilité thermique, la résistance aux chocs thermiques, et aux agents chimiques externes. Ces propriétés permettent d'utiliser ce type de verre comme ustensiles de cuisine, de laboratoire et comme récipient pharmaceutique (Figure 27).



Figure 21 - Matériel de laboratoire en verre borosilicaté (Schott France).

Les verres borosilicatés sont aussi utilisés dans l'industrie nucléaire pour la vitrification des déchets radioactifs. Le procédé consiste à confiner et solidifier dans une matrice de verre les déchets liquides de haute activité radioactive (De la Vaissière *et al.*, 2013). Enfin, les verres borosilicatés sont sans cesse en développement dans les domaines de l'exploration spatiale (Hugues, 2013). Parmi les principaux fabricants de verres borosilicatés figurent Matel (matel-group.com), Pyrex (www.pyrex.fr), Verrehaget (www.verrehaget.fr), Verresatine (www.versatine.fr).

Les spécifications des sables siliceux entrant dans la composition de ces verres techniques sont indiquées dans le tableau suivant (Tableau 3) :

	Min SiO ₂ (%)	Max Al ₂ O ₃ (%)	Max Fe ₂ O ₃ (%)	Remarques	Particularité
Verres de silice	> 99,6	< 0,2	< 0,01	Cr ₂ O ₃ < 0,00015	–
Verres au plomb	> 99,6	< 0,2	< 0,01	Cr ₂ O ₃ < 0,0002	20 à 80 % de PbO
Verres borosilicatés	> 99,7	< 0,2	< 0,01	Cr ₂ O ₃ < 0,0002	> 13 % de B ₂ O ₃ TiO ₂ à proscrire

Tableau 3 - Spécification des sables utilisés dans la fabrication des verres techniques

Laines et fibres de verre

Les deux types de fibres de verre produits industriellement sont les laines de verre pour l'isolation (thermique et phonique) et les fibres textiles pour le renforcement de structures.

Les principales utilisations des fibres de verre sont, par ordre d'importance, les bâtiments et les infrastructures (29 %), les transports (aéronautique, automobile, nautisme, 25 %), l'électricité et l'électronique (16 %), les sports et loisirs (14 %), les équipements industriels (11 %).

Les fibres de verre sont des produits majeurs sur le marché de l'isolation thermique et de l'efficacité énergétique. Les fibres textiles sont souvent mises en œuvre avec des résines et d'autres matériaux afin de fabriquer des plastiques armés et des matériaux composites (aéronautique, sport et nautisme). Elles sont utilisées pour renforcer les bétons ou les polymères en vue de fabriquer des matériaux composites, capables de se substituer à l'acier (allègement des structures d'environ 30 %). Recouvertes de TiO₂ les fibres de verre sont transformées en fibres « quartzel » utilisées pour l'aération et la purification de l'air (Saint-Gobain Quartz, 2013). Autre utilisation majeure : les fibres de verre non torsadées, très pures et qui ont des diamètres > 100 µm, sont utilisées comme fibres optiques et en électronique.

La forte proportion de silice rend le verre très pur et très transparent, avec une forte résistance thermique, aux chocs et une inertie chimique. La laine de verre est fabriquée à partir de verre recyclé (calcin), de sable et d'autres matières minérales (calcaire, dolomie..., pour diminuer la température de fusion).

Le sable utilisé pour fabriquer les fibres d'isolation doit contenir plus de 98,1 % de SiO₂ et 0,5 % d'alumine, et celui utilisé pour les fibres doit être pur à 99,2 % de SiO₂. Le verre recyclé provient des filières de recyclage de produits ménagers et industriels (parebrises, bouteilles, verres du bâtiment, jusqu'à 40 % des intrants).

L'évolution d'ensemble de la production de la laine de verre (isolation), et des fibres de verre (textiles et isolation) est largement positive entre 2012 et 2013 (381 680 t contre 291 860 t en 2012), soit une augmentation de 30 % en un an.

Le marché de l'isolation pour les laines de verre est très porteur, dans le bâtiment ancien et pour la construction récente. En France, ISOVER (Groupe Saint-Gobain) est le N°1 du secteur, avec 3 sites de production de laine de verre à Châlon-sur-Saône (71), Orange (84) et Chemillé (49) et un site de laine de roche à Genouillac (23).

Les principaux fabricants de fibres de verre de renforcement sont les sociétés suivantes :

- Owens Corning Fiberglass, qui a investi 50 M€ pour pérenniser l'activité du site de Laudun-l'Ardoise dans le Gard (256 ETP), produisant de la fibre de verre « de

renforcement » pour matériaux composites utilisés dans les secteurs de l'énergie renouvelable (pales d'éoliennes), du bâtiment ou encore des composants automobiles (CA 81,8 M€ en 2012, source l'Usine Nouvelle mars 2014). Le site Vetrotex de Chambéry, racheté à Saint-Gobain en 2005, est un centre de recherche et de production, avec 85 kt/an de fibre de verre coupée, pour les industries automobile, l'électronique, les pales d'éoliennes etc ;

- PPG AC France (www.corporate-ppg.com), produit des fibres de protection pour bateaux, avions, industries diverses... ;
- Saint-Gobain, produisant des fibres de verre dans divers sites en Europe, le site Vetrotex de Chambéry étant dédié à la fabrication de vitrages spéciaux.

4.1.2 La fonderie

La fabrication des moules et des noyaux de fonderie est le deuxième usage le plus important des sables siliceux en quantité. À partir des carrières et des principaux producteurs de sables siliceux pour fonderie, situés dans le Bassin parisien, dans le Bassin aquitain et dans le Gard (SIBELCO France, SAMIN et Fulchiron), ainsi que sur d'autres sites (SACAB dans le Calvados) la production de sables siliceux pour fonderie est de l'ordre de 450 kt/an (2012-2013).

La silice cristalline possède un point de fusion (1 668 °C) supérieur à celui du fer (1 535 °C), du cuivre (1 085 °C), ou de l'aluminium (660,3 °C), propriété utilisée pour la réalisation de moules et de noyaux en fonderie. La majorité des métaux et alliages (fonte, acier, alliages d'aluminium, de cuivre, de magnésium et de zinc) peuvent être coulés dans des moules en sable siliceux (mais pas le titane, dont le point de fusion est supérieur à celui de la silice).

Ces moulages au sable sont spécifiés pour la fabrication de pièces lourdes et des alliages ayant des points de fusion supérieurs à 900 °C. Les deux inconvénients des moules en sable sont leur usage souvent unique (ils sont cassés au démoulage), et l'impossibilité de couler des métaux ayant des températures de fusion > 1 600 °C.

Le moulage au sable reste le plus employé par rapport aux moulages métallique et céramique, les sables siliceux étant peu onéreux. Il permet de réaliser des pièces de fonderie de 1 kg à 200 t et de dimension de 10 cm à 13 m pour les procédés réalisés à la main, et des pièces de 100 g à quelques dizaines de kg et de 10 cm à 1 m pour les procédés réalisés par des machines (Fondeurs de France, www.fondeurdefrance.org 2013, Figure 22). Les sables utilisés dans les moulages peuvent être réutilisés après traitement (dépoussiérage, broyage, calcination).



Figure 22 - Exemples de moules de fonderie en sables siliceux (source SACAB www.sablieres-du-bessin.fr).

La silice, sous forme de cristobalite ou de poudre de quartz, sert aussi dans la fabrication de la « barbotine » pâte utilisée dans le procédé de pièces de moulage en céramique « à la cire perdue », pour la fabrication de pièces de précision.

Composition et caractéristiques des sables de fonderie

Les moules de fonderie sont constituées de 70 à 80 % de silice provenant de sable siliceux ou extra-siliceux (à plus de 98 % de SiO₂), de 5 à 15 % d'argile (bentonite) pour agglutiner les grains de sable, de 7 à 10 % d'eau, avec présence d'impuretés (Fe₂O₃, matière organique, Technofab, 2013).

Les propriétés recherchées pour ces pièces sont : cohésion, plasticité, perméabilité, résistance. Les paramètres intervenant sont l'indice de finesse, la répartition granulométrique, la teneur en argile, l'humidité, la teneur en impuretés et l'aspect morphoscopique des grains. L'utilisation de sable à grains arrondis ou plus ou moins anguleux permet de diminuer la quantité de liant ajouté et de favoriser une meilleure perméabilité du moule lors des échappements de gaz provenant du métal en fusion.

Les sables utilisés en fonderie ont des spécifications différentes selon la taille, le poids et l'épaisseur des pièces à couler, le métal utilisé lors de la coulée, le type d'utilisation (moulage ou noyautage) et le type de procédé utilisé lors du moulage (Tableau 4).

Support siliceux	Agglutinant	Utilisation
Sable silico-argileux	Argile naturelle type illite (présente naturellement dans le sable)	Fonderie d'Art
Sable maigre	Argile naturelle type illite (présente naturellement dans le sable) + montmorillonites (bentonite)	Fabrication de pièces unitaires de faible dimension (10 à 800 mm)
Sable siliceux ou extra-siliceux	Montmorillonites (bentonites) + illites + additifs carbonés (Noir Minéral) particules charbonneuse < 80 µm	Fabrication de pièces unitaires précises et de faible dimension (10 à 800 mm)
Sable siliceux ou extra-siliceux	Résines et catalyseurs chimique	Fabrication de pièce unitaire de grosse taille (80 t)

Tableau 4 - Les différents types de sables utilisés dans la réalisation des moulages au sable en fonderie (Saucray, 2013, <http://tsaucray.free.fr>).

4.1.3 Les céramiques

La silice est employée dans l'industrie des céramiques « classiques », de type sanitaires, carreaux de revêtement, vaisselle, réfractaires..., et représente entre 20 % et 30 % des matières premières utilisés dans leur fabrication :

- comme dégraissant des argiles, en remplacement des chamottes (argiles kaoliniques calcinées), pour réduire la teneur en eau et la plasticité du matériau, faciliter le séchage et réduire les risques de fissures à la cuisson ;
- la silice intervient aussi comme vitrifiant dans le secteur des sanitaires et donne une couleur blanche aux céramiques. Elle représente 20 à 30 % des matières premières utilisées dans la fabrication des céramiques classiques.

Le calcin de verre sodo-calcique est utilisé comme agent fondant pour la production de céramiques sanitaires, permettant une économie d'énergie de près de 20 % pour la fusion lors de la phase de frittage (Industrie Céramique n°1052 – février-mars 2015).

Par ailleurs, la silice entre dans la composition de certaines céramiques transparentes de haute technologie, dans lesquelles le SiO_2 est utilisé comme dopant (Industrie Céramique n°1052 – février-mars 2015). Ce type de céramique est fabriqué à partir de poudre associée à des produits comme le carbure de silicium ou le carbonitride de silicium qui renforcent les céramiques et permettent de créer des produits de hautes performances moins coûteux que certains métaux ou plastiques (gamme Quartzel de Saint-Gobain par exemple).

Les matériaux siliceux utilisés dans l'industrie des céramiques sont les sables siliceux, les quartzites, ou la cristobalite obtenue par calcination de galets de silex de mer. Les principales spécifications de ces matériaux siliceux pour céramique sont :



4.1.4 Le silicium métal : métallurgie, alliages et usages

La silice extra pure, provenant de filons et de galets de quartz, de quartzites ou de sables extra-siliceux (à très faibles teneurs en oxyde de fer, en alumine et TiO_2) sert à la production du silicium métal, par processus de réduction avec des combustibles carbonés (houille, charbon bitumineux).

Le silicium métal, moyennement dur (6,5 sur l'échelle de Mohs) et de faible densité (2,55) (Figure 23) est ensuite mis en œuvre, pur ou sous forme d'alliages, pour obtenir une vaste gamme de produits à usages industriels dans les industries métallurgiques et chimiques, et dans des domaines de haute-technologie : informatique, électronique, automobile, aéronautique, mécanique...



Figure 23 - Silicium métal (source l'Usine Nouvelle <http://www.siliconmetal.net/>).

Élaboration du silicium métal

Le silicium est extrait par réduction carbothermique de la silice par du carbone dans un four à arc électrique à 1 700 °C :



La production d'une tonne de silicium métal de pureté élevée nécessite les composants de base suivants (source : Société chimique de France, 2013) :

- 2,9 t de silice ;
- 2,8 t de combustibles ;
- 150 kg d'électrodes de graphite.

La réaction est énergivore, et la production d'une tonne de silicium métal émet 3,14 t de CO₂. Le silicium en fusion est récupéré à la sortie du four pour un premier affinage après solidification. Selon les futures utilisations, le silicium solide est concassé en morceaux, en billes de 2-3 mm ou réduit en poudre. Le silicium obtenu peut être directement utilisé en métallurgie (MG-silicium pur à 98-99 %).

Pour les utilisations dans l'industrie chimique et celle des panneaux photovoltaïques (SoG-silicium, pur à 99,9999 %) ainsi que dans l'électronique (EG-silicium, pur à 99,99999999 %), des traitements beaucoup plus sophistiqués de purification et de raffinage du MG-silicium, par procédé métallurgique ou chimique (procédé Siemens, le plus utilisé) permettent d'obtenir du silicium polycristallin ou monocristallin.

Le silicium polycristallin (SoG-silicium), par exemple, cristallise sous forme de briques ou de cubes qui sont ensuite découpés en fines plaques de 280 µm d'épaisseur, servant à la fabrication des cellules photovoltaïques pour panneaux solaires.

Produits de la métallurgie du silicium, alliages

Le silicium métal entre dans la composition d'alliages lourds, comme le ferrosilicium avec le fer, ou d'alliages légers avec l'aluminium, pour lesquels il améliore les propriétés mécaniques (dureté, désoxydant des alliages fondus).

• Ferrosilicium

Le ferrosilicium est un alliage de forte densité, résistant à l'abrasion et à la corrosion, produit lors d'une réduction carbothermique en présence de fer, selon la réaction suivante : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 7\text{C} \rightarrow 2\text{FeSi} + 7\text{CO}$.

La silice nécessaire à la fabrication de ferrosilicium peut contenir un pourcentage de Fe₂O₃ (0,3 %) légèrement supérieur à celui de la silice utilisée pour fabriquer du silicium métal (0,1 %). Le ferrosilicium standard, qui représente 21 % des alliages ferreux et utilise 4/5 du silicium produit en France (Société chimique de France, 2013) est composé de :

- Si : 75 %-78 % ;
- C : 0,12 %, Ca 0,5 %, Al 1 % (source FerroAtlantica, 2007).

• Carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC, ou carborundum) est réalisé à partir de silice provenant de sables extra-siliceux (99,3 - 99,7 % SiO₂) et de coke de pétrole, chauffés au four électrique à électrode de carbone, à très haute température (2 500 °C) :



Il présente deux formes distinctes (Société chimique de France) :

- forme cristallisée, SiC de pureté > 97,5 %, utilisé pour fabriquer des briques réfractaires de hauts fourneaux, et comme abrasif ;
- forme amorphe, SiC de pureté ≈ 90 %, utilisé en métallurgie comme additif dans les fontes et les aciers.

Le carbure de silicium est un matériau léger et de dureté très élevée (9 sur l'échelle de Mohs), conducteur thermique et semi-conducteur électrique. Réfractaire, il a une faible dilatation thermique et résiste aux acides (CéramTec, 2013). C'est un matériau plus rentable que certains métaux pour sa longévité et son coût de production inférieur.

Le carbure de silicium utilisé comme fibre monocristalline sert à renforcer les matériaux composites à matrice céramique (CMC, Pôle Européen de la Céramique, 2013). Ces matériaux ont des propriétés thermiques et mécaniques utilisées dans l'aérospatiale (miroir

d'observation de télescope spatial) et dans les coiffes de missiles. Pour les applications nucléaires, des composites à base de fibres et de céramiques de SiC peuvent servir de barrière de confinement inerte ou de matériau de structure dans les réacteurs comme gainage du combustible (propriétés de résistance thermique et mécanique à haute température, et sous flux neutronique).

Des études pour le remplacement d'alliage au zirconium (utilisé dans plus de 90 % des centrales nucléaires) par SiC sont en cours depuis plusieurs années, en France notamment (www.cea.fr). Un nouveau revêtement (mis au point au MIT, Figure 24), composé de trois couches de fibres renforcées, à base de carbure de silicium, serait aussi performant, tout en réduisant le risque lié à l'hydrogène.

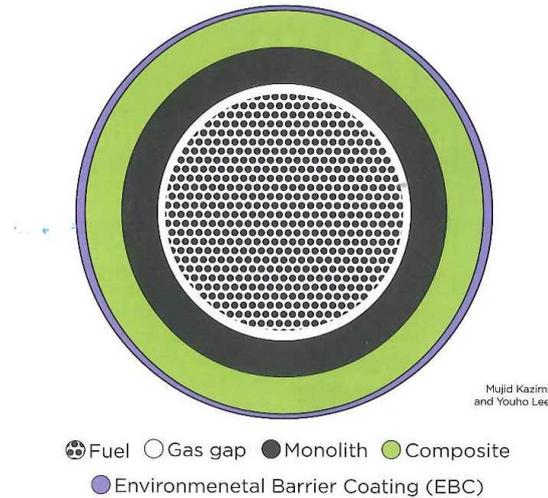


Figure 24 - Principe de confinement de l'uranium dans les centrales nucléaires (MIT, à base de SiC et de composite à base de SiC (en vert).

- **Silicomanganèse**

L'alliage SiMn permet d'incorporer du silicium, un puissant désoxydant, avec le manganèse (6 à 7 %) dans les aciers, pour améliorer leurs propriétés mécaniques (élasticité, dureté, soudabilité, résistance à l'usure et à l'abrasion). Un exemple emblématique est représenté par les haubans en acier du viaduc de Millau.

Près de 90% de la production mondiale de manganèse est destinée à la fabrication de l'acier, essentiel aux industries du bâtiment et de l'automobile.

- **Alliages d'aluminium-silicium**

Les alliages d'aluminium-silicium (comme l'alpax) sont utilisés pour améliorer la coulabilité lors de la fonte, bien qu'ils gênent l'usinabilité de la pièce. Ils sont généralement constitués de 5 à 23 % de silicium (ThomasNet, 2013).

Des éléments comme le cobalt, le manganèse ou le nickel sont ajoutés aux alliages d'aluminium-silicium pour améliorer les propriétés du produit pour des utilisations spécifiques (pistons, culasses de moteurs et carrosseries automobiles).

- **Utilisation en fonderies : nodulisant, inoculant**

Le silicium intervient en fonderie comme nodulisant (FerroPem, 2007). L'alliage de fer, de silicium et de magnésium (FeSiMg) est un nodulisant qui a pour propriété d'améliorer les propriétés mécaniques d'une coulée. L'ajout de nodulissants dans la fonte de métaux améliore la ductilité et l'élasticité des alliages ferreux.

Le silicium est aussi utilisé en fonderie comme inoculant (FerroPem, 2007). Les inoculants sont ajoutés aux alliages ferreux en fusion pour améliorer l'homogénéité de la structure du

fer fondu, éliminer les carbures dans les parties fines, améliorer les propriétés mécaniques et réduire les risques de formation de gaz et les défauts d'interface moule/métal.

- **Sous-produits**

Les « fumées de silice », qui sont un sous-produit de l'élaboration des alliages de silicium, forment des poudres très fines (0,1 µm à 100 µm), à taux de silice amorphe supérieur à 70 %, en grande partie réactive. Elles sont utilisées dans la formulation des bétons pour améliorer leur résistance à la compression et leur durabilité.

Production du silicium métal, de ferrosilicium et de silicomanganèse en France

Succédant à Pechiney Electrometallurgie, FerroPem (filiale française depuis 2005 de la société espagnole FerroAtlántica ; n° 1 mondial - www.ferroatlantica.es), est maintenant la seule entreprise en France spécialisée dans la production de silicium métal, principalement destiné aux alliages dans l'industrie automobile, et de ferrosilicium :

- usine de Pierrefite (65) : inoculants, ferrosilicium, silicium, fumées de silice ;
- usine d'Anglefort (01) : silicium métal, fumées de silice ;
- usine des Clavaux (73) : silicium métal, fumées de silice ;
- usine de Montricher (73) : silicium métal, fumées de silice ;
- usine de Château-Feuillet (73) : silicium métal, ferrosilicium, fumées de silice ;
- usine de Laudun (30) : silicium métal, ferrosilicium, inoculants.

La production de silicium métal en France est passée d'environ 135 kt en 2011 à environ 100 kt en 2013 (5° rang mondial, 4,2 %), et celle de ferrosilicium reste stable à environ 50 kt sur la même période (sources FerroPem, statistiques douanières, Roskill). La production annexe de fumées de silice, récupérées lors de l'élaboration du silicium et du ferrosilicium, est d'environ 60 kt/an.

4.1.5 Les charges minérales

Les silices de haute performance, d'origine naturelle micronisées, ou obtenues par calcination sous forme de poudre de cristobalite (< 10 µm), ou à partir de silices précipitées (voir paragraphes 3.1.4 et 4.1.6 suivant), sont utilisées comme charge de renforcement dans de nombreux produits industriels :

- dans les plastiques et polymères, pour augmenter leurs capacités thermiques et la résistance aux chocs ;
- dans les peintures, pour améliorer leur fluidité, leur résistance par son inertie aux attaques d'agents chimiques, et donc leur durabilité. La cristobalite issue de la calcination de galets de silex est ainsi utilisée dans les peintures routières comme charge extra blanche et à bonne réflectance ;
- dans les caoutchoucs pour pneumatiques, pour renforcer et augmenter l'adhérence, en diminuant la résistance au roulement ;
- comme supports dans les compléments alimentaires (alimentation animale) ;
- La silice rentre également comme charge minérale dans la composition des ciments, des pâtes dentifrices, des résines, des enduits, des colles, des polyesters, des mastics, des vernis et des encres.

4.1.6 L'industrie chimique de la silice

La silice est une matière première de base essentielle à l'industrie chimique. Différents procédés permettent de transformer la silice pour des utilisations tels que : charges minérales, renforcement de polymères, fluidifiants, blanchisseurs, détergents, supports pour les compléments alimentaires, ou antidérapants. Ces silices purifiées et transformées font partie des silices dites « synthétiques ». Parmi elles, les silices amorphes, produites en quantités assez faibles, ont une grande importance industrielle du fait de leurs propriétés de surface : réactivité, interactions physico-chimiques...

Les silicones ou polyorganosilanes

Le MG-silicium, obtenu suite à la réduction carbothermique de silice, peut être transformé chimiquement pour produire des polyorganosilanes (silicones).

Ces polymères sont obtenus suite à une réaction du silicium métal avec des composés organochlorés (chlorure de méthyle CH_3Cl) à 300 °C en présence de catalyseurs (Société chimique de France, 2013). Les chlorosilanes obtenus sont séparés par distillation. Les molécules d'eau sont éliminées pour former les polyorganosilanes.

Les silicones peuvent avoir plusieurs formes : huile, résine, gel et élastomère. Ils ont de nombreuses propriétés : forte stabilité thermique, résistance chimique, propriété lubrifiante, anti-adhérente, isolant électrique, résistance aux UV...

Des charges (silice précipitée) sont ajoutées aux silicones pour améliorer les propriétés mécaniques des élastomères. Les silicones sont utilisées dans l'industrie du bâtiment, du papier, de l'automobile, des hydrocarbures.

Silicate de sodium

Le silicate de sodium est le produit de base utilisé dans la silice de haute performance (silice précipitée) et dans les détergents en remplacement des phosphates. Il est obtenu par fusion alcaline de sable extra-siliceux avec Na_2CO_3 à 1 050-1 100 °C, ou par attaque à 180-220 °C du sable par la soude (Société chimique de France, 2013). Les spécifications des sables utilisés sont les suivantes (Tableau 5) :

Sable siliceux pour silicate de sodium	Min SiO_2 (%)	Max Al_2O_3 (%)	Max Fe_2O_3 (%)	Max TiO_2 (%)	Granulométrie	Remarques
	99,4	0,20	0,05	0,05	0-6 mm	CaO + MgO < 0,05 %

Tableau 5 - Spécification des sables utilisés pour la fabrication de produits chimiques dérivés de la silice (Sidex, 2002).

Les silices précipitées

Les silices précipitées sont obtenues par neutralisation d'une solution de silicate de sodium par acide sulfurique (Société chimique de France, 2013). Le procédé se poursuit par des opérations de filtration, séchage et broyage.

Durant la précipitation, les propriétés physiques (structure des cristaux) et optiques (blancheur et transparence) peuvent être modifiées par des changements de température, de concentration des réactifs et des compositions chimiques.

Pour obtenir 1 tonne de silices précipitées par acide H_2SO_4 , il faut (Société chimique de France, 2013) : 1 050 kg de sable siliceux pur, 500 kg de Na_2CO_3 , 430 kg de H_2SO_4 .

La silice précipitée (densité $d = 2,1$) a comme caractéristiques physiques principales :

- plusieurs formes de granulométries différentes (source Rhodia, 2013) : micro-perles (250 μm), granulés (50 - 100 μm), poudres (2 - 15 μm) ;
- une pureté supérieure à 98 % de dioxyde de silicium sur une base « sèche » ;
- une surface spécifique de 100 à 200 m^2/g ;
- une capacité d'absorption élevée (2 à 3 fois son poids selon les liquides).

Les silices précipitées sont utilisées comme compléments et fluidifiants dans l'alimentation humaine et animale (aviculture), abrasif doux dans les pâtes dentifrices, activateur des bétons, comme renforcement dans les élastomères (caoutchouc des chaussures...), et en charges industrielles (peintures, papiers).

Le site Rhodia de Collonges-au-Mont-d'Or près de Lyon (depuis 2011, filiale de Solvay n° 1 mondial de la silice précipitée - www.solvay.fr) a une capacité de production de 400 kt/an (Figure 25). Rhodia est l'inventeur de la silice de haute performance dans les années 1990, et reste le leader mondial de la technologie de la silice précipitée, commercialisée sous forme de microperle.



Figure 25 - Site SOLVAY de silice précipitée, Collonges-au-Mont-d'Or (69 - source Solvay).

Les silices précipitées de haute performance, ou « silices non conventionnelles » hautement dispersibles, sont essentiellement employées dans l'industrie du pneumatique pour diminuer la résistance des pneus au roulement, réduire la consommation d'énergie, tout en permettant une meilleure adhérence sur les sols mouillés et la neige (Rhodia, 2013).

Gel de silice

Le gel de silice est obtenu de la même manière que les silices précipitées mais à un $pH < 7$ (Société chimique de France, 2013). C'est un hydroxyde de silicium très poreux et très hydrophile (possibilité d'absorber 40 % de sa masse).

Il est utilisé comme phase stationnaire dans le procédé de chromatographie en laboratoire, et comme capteur d'humidité (emballage de matériels informatiques, électroniques, de produits alimentaires...). Le gel de silicium peut aussi être employé comme abrasif et épaississant (charge) dans les industries bucco-dentaires et dans celles des cosmétiques.

Silice colloïdale

Les silices colloïdales sont des suspensions de particules de 10 à 100 µm de diamètre présentes dans l'eau (concentrations en SiO₂ < 50 % pondéral). Ce type de silice est récupéré par passage d'une solution de silicate de sodium sur les résines échangeuses de cations (Société chimique de France, 2013). La silice colloïdale est utilisée pour le polissage des plaques de EG-silicium, comme liant de produits réfractaires et comme épaississant dans les vernis, les colles et les peintures. Elle est aussi utilisée pour clarifier des liquides alimentaires, et donner des propriétés anti-salissantes et antistatiques aux revêtements de sol et à certains tissus.

Quartz de synthèse

Il n'y a pas de production de quartz naturel de très haute-pureté (possédant des propriétés piézoélectriques) en France (les principaux pays producteurs étant le Brésil et Madagascar).

Par contre, certaines sociétés assurent la fabrication de monocristaux de quartz de synthèse, réalisés en autoclave (Figure 26), avec comme débouchés les marchés de composants ultra-fiables des systèmes électroniques, dans le secteur automobile, médical, et ceux des télécommunications, de l'armement et de l'aérospatial.

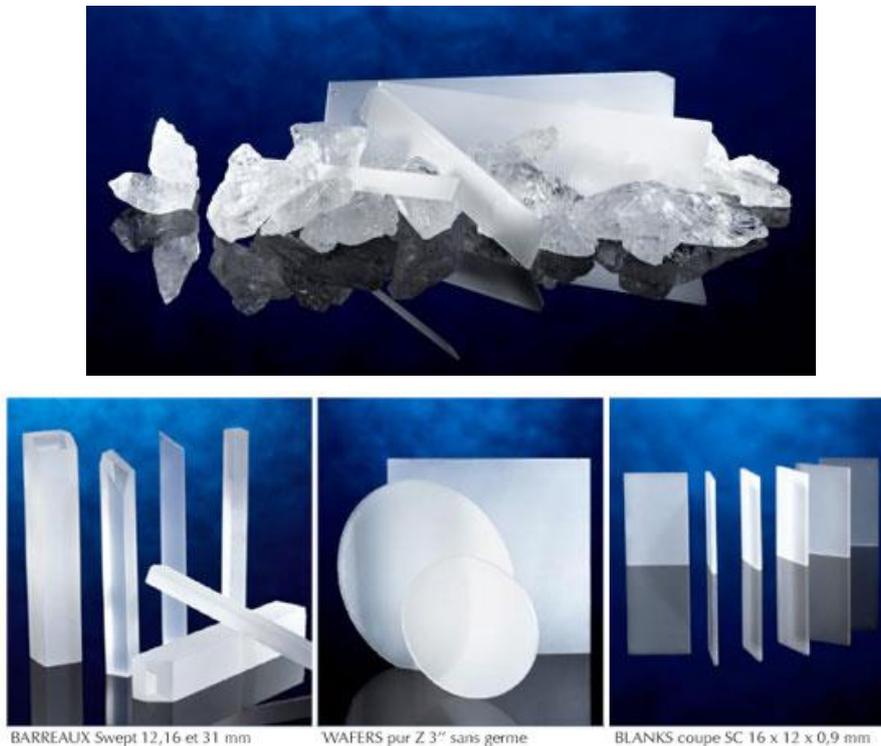


Figure 26 - Quartz de synthèse de très haute qualité (THQ) et pièces en quartz de haute-technologie produits en France (source www.gemma-quartz.com).

Le quartz de synthèse présente une combinaison unique de propriétés remarquables :

- piézoélectricité (propriété de polarisation électrique sous l'effet d'une contrainte) ;
- orientations cristallographiques minimisant la dilatation thermique ;
- excellentes qualités mécaniques ;
- stabilité physique (en température, pression etc.) ;
- très faible solubilité dans la plupart des solvants (sauf solvants fluorés) ;
- facilité d'usinage (dur mais peu cassant).

L'utilisation du quartz piézoélectrique, facilement intégrable dans les dispositifs de micro ou nanoélectronique, est d'une importance fondamentale dans l'industrie mondiale. Il en est produit environ 4 000 tonnes par an dans le monde, le CA généré par cette activité industrielle et ses multiples applications étant de l'ordre de 15 Mds€.

4.1.7 BTP, aménagement, environnement

La silice (sables siliceux, produits issus des galets de quartz, de silex et de quartzites), sous forme naturelle après traitements spécifiques, ou provenant de sous-produits de traitements industriels, pour certains des usages précédemment décrits, trouve de nombreuses applications dans les domaines du BTP (hors granulats non mentionnés dans cette étude), de l'aménagement et de l'environnement au sens large.

La consommation pour ces différentes utilisations est de l'ordre de 2,5 Mt/an, soit le tiers de la production de matériaux siliceux industriels en France.

BTP, bétons

La silice utilisée dans l'industrie du bâtiment sert à la fabrication de béton cellulaire, de béton réfractaire, d'enduits, de crépis, de mortiers, de produits d'étanchéité... Elle a des caractéristiques moins exigeantes que pour celle employée en verrerie, en fonderie ou dans l'industrie chimique et du silicium ($\text{SiO}_2 > 80 \%$, teneurs en argiles $< 2 \%$).

L'ajout de sable siliceux ou de cristobalite dans la fabrication des bétons réfractaires améliore leurs caractéristiques thermiques et techniques, pour des utilisations dans des structures comme celles des centrales nucléaires.

Dans le processus de fabrication du silicium, les vapeurs recueillies hors des fours sont récupérées pour être employées comme poudre de silice amorphe (« fumée de silice ») dans les bétons réfractaires (Miquel, 2009). La silice ayant une dureté importante, elle est également utilisée comme abrasif, pour le décapage et le sablage des pierres, des bétons et pour le polissage de pierres ornementales (granite, marbre).

Les sables de filtrations

Les sables siliceux sont utilisés pour retenir les éléments solides, les métaux lourds, la matière organique et les bactéries non dissoutes dans les liquides. Les domaines de la filtration sont très variés : eaux potables, eaux résiduelles agricoles et industrielles, piscines, hydrocarbures...

La pureté des sables, leur inertie chimique, leur résistance aux acides et leur faible friabilité sont les propriétés requises dans ce domaine. Les filtres à sable sont utilisés dans de nombreux pays pour l'accès à l'eau potable (Acted, 2009).

La production en France n'est pas connue précisément, mais le marché est important.

Les sables pour sols sportifs

Les sables siliceux sont employés pour les terrains de golf, les terrains de sport sans gazon et les terrains hippiques. Les grains de quartz doivent être purs et arrondis, avec une dureté élevée pour résister aux contraintes mécaniques (exemple Figure 27).



Figure 27 - Manège hippique dont le sol est recouvert de sable siliceux calibré (<http://silicespourtous.fr/sols-equestres>).

La granulométrie des sables pour sols sportifs est comprise entre 0,1 à 2 mm, et les fines sont à éviter pour limiter le durcissement du sable. Compte tenu de la diversité des marchés, dans un secteur des sports et loisirs en expansion, les tonnages commercialisés et l'activité économique sont importants.

Les sables de fracturation pour forages

Dans les forages de recherche d'hydrocarbures, de production d'eau et d'énergie géothermique, la technique de fracturation hydraulique des roches est généralisée. En effet, l'injection de sable siliceux sous haute pression dans les boues de forage, en mélange avec des produits chimiques, favorise la formation de fissures dans la roche encaissante et améliore leur perméabilité pour la récupération des fluides.

Si cette technique est peu utilisée en France du fait de la faible activité de recherche pétrolière et de l'interdiction de celle de « gaz de schistes », elle l'est beaucoup plus dans des pays, comme les États-Unis, le Canada, ou ceux du Moyen-Orient. La consommation de sables de fracturation figure parmi les usages principaux de la silice industrielle, pour les processus de fracturation dans les formations renfermant des « gaz de schiste ». En moyenne, de 2 000 t à 5 000 t de sable quartzueux sont utilisées par sondage.

Ces sables doivent avoir une granulométrie de 0,4 à 0,85 mm, être de forme sphérique, avec des teneurs en silice > 99 %. Les grains sphériques de taille homogène sont préférés aux grains anguleux pour permettre une meilleure perméabilité des fractures ouvertes (Figure 28).



Figure 28 - Type de sable utilisé pour la fracturation hydraulique (source www.onyxpg.com).

4.2. MARCHÉS DES MATÉRIAUX ET DES PRODUITS SILICEUX PAR SECTEURS EN FRANCE, COMMERCE EXTERIEUR, PRIX

Ce paragraphe récapitule brièvement et de façon globale pour la France les marchés des matériaux siliceux de base (sables siliceux, galets de quartz et de silex, quartzites) et des produits industriels (verrerie, fonderie, chimie, électrometallurgie).

Les données du commerce extérieur, quand elles sont explicites, sont prises en compte pour estimer les flux, la consommation apparente des matériaux de base et des produits, avec les gammes de prix correspondants, au niveau national. Ces données sont publiées sur le portail « Le Kiosque de Bercy » (<http://lekiosque.finances.gouv.fr>). Quelques informations sur le marché international sont également fournies en ce qui concerne les prix notamment.

4.2.1 Matériaux siliceux extraits de carrières

Sables siliceux industriels

- **Production des carrières et de matériaux sortie usines**

La production brute de sables siliceux, sortie carrières, a été d'environ 6,37 Mt en 2012 (estimation 6,4 Mt pour 2013). Sur ces 6,37 Mt, environ 0,8 Mt ont été vendus directement sans traitement, pour usage BTP essentiellement (mais ont pu également être traités pour d'autres usages par les acheteurs), et un peu plus de 5,5 Mt ont été livrés à l'industrie, après traitements dans les différentes usines des producteurs. Les prix moyens des sables siliceux sortis carrières sont de l'ordre de 15 à 30 €/t, selon la qualité (teneurs en argiles, en oxydes, blancheur...). Le CA de la branche « sables siliceux », produits carrière en France, est supérieur à 100 M€/an.

Au total, les sables siliceux produits ont été destinés aux marchés suivants (d'après données des exploitants, 2012) :

- verrerie (tous types de verres) : 1,8 Mt (33 %) ;
- fonderie : 0,45 Mt (8 %) ;
- céramiques/réfractaires : 0,071 Mt (1,3 %) ;
- BTP, sols sportifs : 2,48 Mt (45 %) ;
- chimie : 0,022 Mt (0,04 %) ;
- autres utilisations : 0,58 Mt (9,5 %, dont probablement une part pour la chimie, non déclarée dans cette catégorie).

- **Commerce extérieur (nomenclature douanière : sables siliceux code NC8 25051000)**

Les données du commerce extérieur (2012 à 2014), concernant les sables siliceux, indiquent une forte augmentation des importations (966 kt en 2014, soit + 58 % par rapport à 2012, principaux fournisseurs Belgique, Grande-Bretagne, Allemagne) tandis que les exportations (611 kt en 2014, principaux clients : Allemagne, Italie, Suisse) enregistrent une faible progression de 5 % pour la même période.

Le prix moyen à l'export, 28 €/t, semble en accord avec les prix des sables siliceux commercialisés sur le marché intérieur.

Galets de quartz, quartz massif, quartzites

• Production

Dans son ensemble, la production française de silice sous forme de galets de quartz, de quartz massif et de quartzites, est destinée à l'électrométallurgie et donc à la production de silicium métal et d'alliages à base de silicium. Pour 2012, la production de ces 3 types de matériaux siliceux de base a été de l'ordre de 365 kt (et celle des sous-produits destinés au BTP, pour un marché régional, d'environ 585 kt). Le CA de la production de la branche « quartz » pour industrie est estimé à 25 M€/an.

• Commerce extérieur (nomenclature douanière : Quartz - autres que les sables naturels - code NC8 25061000)

Les exportations de quartz (sous forme de galets) sont assez variables au cours des dernières années, et se font essentiellement vers la Norvège : 28,4 kt (2012), 23,4 kt (2013), 454 t (2014), 38,8 kt (2015). Les prix moyens à l'export ont augmenté de 50 €/t en 2012 à 73 €/t en 2015.

Les importations (de la nomenclature « quartz autres que les sables naturels ») sont beaucoup plus importantes que les exportations, mais incluent probablement d'autres matériaux que les galets (quartz filonien, quartzites...) qui doivent être destinés à d'autres industries que l'électrométallurgie.

Elles sont essentiellement en provenance d'Espagne et de Norvège, au total : 94,4 kt (2012), 47 kt (2013), 157,1 kt (2014 - pour un montant de 14 M€), 172,7 kt (2015 - 14,7 M€). Les prix moyens des matériaux importés, entre 85 €/t et 230 €/t, sont supérieurs à ceux des matériaux exportés, ce qui indique qu'il s'agit en partie de quartz de haute pureté, destiné probablement à la chimie et aux utilisations en électronique.

Les prix des matériaux quartzueux sur le marché intérieur ne sont pas connus, mais sont à rapprocher de ceux établis à l'export, soit dans une fourchette de 70/75 €/t.

Galets de silex extraits en baie de Somme et produits dérivés

Sur une production globale de galets de silex de haute qualité de 330 kt (2013), la part des galets de qualité industrielle est d'environ 136 kt, soit 41 %. Environ 60 % de cette production de qualité industrielle (soit environ 80 kt/an) est exportée sur le marché européen (Allemagne, Belgique, Pays-Bas, Grande-Bretagne) sous forme de produits concassés, et sous forme de produits calcinés concassés ou micronisés (cristobalite pour charges peinture, céramiques, granulats pour enrobés routiers et bétons haute-performance).

En raison de la haute qualité de produits comme la cristobalite, ces produits exportés représentent une part très importante de l'activité des entreprises concernées. Par contre les importations de produits analogues semblent sans objet, et les statistiques douanières ne font pas de distinction entre les silex bruts et les produits « traités thermiquement ». Les prix des produits calcinés vont de 35 €/t (charges techniques bétons) à plus de 1 000 €/t (produits micronisés pour charges industrielles, comme peintures et céramiques fines). Le CA de la branche silex industriels est de 15 M€/an.

4.2.2 Activité industrielle à base de matériaux siliceux en France

Verrerie, laines de verre

L'activité industrielle dans le domaine de la verrerie est la plus importante en volume et en chiffre d'affaire en ce qui concerne l'utilisation des matériaux siliceux. Les 24 entreprises membres de la fédération des industries du verre (Fedeverre) ont produit en France (en 2013) 4,6 Mt de verre dans 42 usines, pour un CA de 3,92 Mds €, avec un effectif d'environ 19 000 salariés. La répartition de ces productions est la suivante :

- verres plats : production de 0,778 Mt en 2013, en baisse de 10 % par rapport à 2012 (0,856 Mt) et de 25 % par rapport à 2011 (1,047 Mt), soit environ 1,3 % de la production mondiale. Les deux marchés principaux du verre plat sont le bâtiment et l'automobile, le CA de la branche verre plat étant de 758 M€ en 2013 ;
- verre creux : production de 3 299 Mt en 2013 (dont 78 % pour la bouteille et 14 % pour la flaconnerie), en baisse de 3,5 % par rapport à 2012 (3,415 Mt en 2012, 3,631 Mt en 2011), au 3^e rang en Europe après l'Allemagne et l'Italie. Le CA de la branche verre creux est de 2,328 Mds € en 2013 ;
- laine et fil de verre : production de 0,382 Mt en 2013, en augmentation de près de 25 % par rapport à 2011, dans un marché de l'isolation thermique porteur.

Le verre plat est produit essentiellement par Saint-Gobain Glass France, la société concurrente Pilkington ayant uniquement en France des sites de transformation du verre pour réaliser des vitrages isolants.

Le verre creux est produit essentiellement par Verallia, n° 1 en Europe, cédé fin 2014 par Saint-Gobain à un fonds d'investissements américain. VOA Verrerie d'Albi produit des bouteilles en verre personnalisées pour vins et spiritueux (180 kt/an, dont 85 kt de verre recyclé, pour un CA de 100 M€ www.voa.fr). Tourres et Cie, qui fait partie du groupe Saverglass, produit 180 millions de bouteilles et de flacon (champagne, spiritueux, parfumerie) dans son usine du Havre. La société OI (Owens Illinois) possède 9 sites de production de bouteilles en France.

Le verre de table et de cuisine est principalement produit par Arc International et ses filiales (5 500 collaborateurs en France, CA 848 M€ en 2014 www.arc-intl.com). Bormioli (groupe italien), autre producteur important, possède une usine à Toulouse...

Les laines et fils de verre pour isolants sont fabriqués par Isover (groupe Saint-Gobain), Knauf Insulation, Ursa, Rockwool...

• Commerce extérieur

Les statistiques douanières distinguent un très grand nombre de produits (une cinquantaine pour les verres creux), et plus de dix pour les verres plats. Aussi, une recherche sur le commerce extérieur de ces produits n'est pas réalisable dans le cadre de cet ouvrage.

Fonderie, réfractaires

Les sables fins de fonderie représentent une part importante des productions de sociétés comme Fulchiron, Sibelco France, SACAB, qui peuvent fournir des produits adaptés à tous types de moulages (de taille de quelques centimètres à plus de 10 mètres, de formes simples ou complexes) et à la plupart des métaux à couler, soit au total environ 450 kt/an.

Le domaine de la fonderie est très diversifié, et dans le cadre de ce mémento, une étude économique de la filière, des entreprises, des CA, nombre ETP, commerce extérieur... n'est pas envisageable. Pour les informations techniques, se reporter au site www.fondeurdefrance.org.

Silicium métal et produits métallurgiques (alliages de silicium)

• Production et import-export de silicium métal

La production de silicium métal en France est de l'ordre de 100 kt/an (2012-2014), alors que la capacité des 5 usines de Ferropem est de 145 kt/an.

Pour 2014, les exportations de silicium d'une pureté inférieure à 99,99 % sont confidentielles, les importations étant de 305 t (principalement d'Allemagne et du Royaume Uni).

Les exportations de silicium d'une pureté supérieure à 99,99 % ont été de 233 t en 2014 (vers le Royaume-Uni, l'Italie, l'Espagne), alors que les importations sont nettement plus importantes (30 286 t provenant à 45 % des Pays-Bas, 27 % de Norvège, 5 % d'Allemagne). On peut donc estimer que la consommation de silicium métal est de l'ordre de 130 kt/an en France actuellement. Les prix sur le marché mondial sont de l'ordre de 10 000 \$/t à 18 000 \$/t.

Par ailleurs, dans un autre domaine d'utilisation, il est à noter que la baisse des prix de la silice ultra-pure 7N (99,9999999 %) et 9N (99,999999999 %), utilisées sous forme de polysilicium dans les panneaux solaires, qui sont passées en 2014 sous la barre de 20 US\$/kg, a des répercussions sur la demande mondiale en carbure de silicium SiC. Cependant une reprise s'amorce depuis 2015 car l'industrie des panneaux photovoltaïques se développe à nouveau.

La production des fumées de silice, récupérées dans les usines de FerroPem pendant la production de silicium métal et alliages est de l'ordre de 76 kt/an (en 2013, soit environ 5% de la production mondiale).

• Production et import-export de ferrosilicium

La production de ferrosilicium en France est de l'ordre de 50 kt/an en moyenne depuis 2010. Compte tenu des flux import-export, la consommation apparente se situe à environ 40-45 kt/an pour la période 2011-2014.

Les exportations de ferrosilicium, toutes qualités confondues (ferrosilicium > 55 % Si, ferrosilicium < 55 % Si), ont été de 55 kt en 2013, et de 60 kt en 2015, alors que pour les mêmes années, les importations ont été respectivement de 45,3 kt et 49,7 kt.

Les prix moyens à l'export (2015) sont de 155 €/t, et à l'import de 115 €/t.

• Production et import-export de carbure de silicium

La capacité de production de carbure de silicium en France est de 15 kt/an, mais la production réelle, assurée par FerroPem, n'est pas connue. Par ailleurs, Saint-Gobain avec ses filiales Norton et Carborundum, possède une capacité de production mondiale de 170 000 t/an (usines en Norvège avec 67 000 t/an de capacité, au Venezuela, au Brésil, en Chine et avec sa filiale Grindwell Norton, en Inde et au Bhoutan). Aussi, la consommation française, environ 26 000 t/an, est grande partie assurée par les importations, de Norvège et de Belgique essentiellement (prix moyen à l'importation de 1 000 €/t).

• Production de silicomanganèse et import-export

La production de silicomanganèse (MnSi) dans l'usine Comilog-Eramet de Dunkerque (www.eramet.com) a été de 68,5 kt en 2012, soit une consommation d'environ 22,5 kt de silice.

Ce produit est ensuite transformé en ferrosilicomanganèse, à usage métallurgique, qui fait l'objet de flux importants à l'import (62 kt en 2014) et à l'export (105 kt en 2014).

Silices précipitée, pyrogénée, gel de silice, silice colloïdale³

- **Production de silice précipitée et de silice pyrogénée**

La production de silice précipitée (sur le site SOLVAY de Collonges-au-Mont-d'Or - 69) a été de 206 kt en 2014, ce qui place la France en 2^e position en Europe après l'Allemagne et représente environ 7,5 % de la production mondiale.

Les silices précipitées sont utilisées dans l'alimentation humaine et animale, dans les pâtes de dentifrice, en renforcement dans les élastomères, dans l'industrie du pneumatique. Sur le marché mondial, les prix de la silice précipitée sont compris entre 800 \$ et 1 000 \$/t.

La production de silice pyrogénée, servant de renforcement des élastomères et d'épaississant (agro-alimentaire, pharmacie), est de l'ordre de 8 000 t/an en France, sur le site du groupe allemand Evonik de Roussillon (38).

- **Gel de silice**

Le gel de silice (hydroxyde de silicium poreux), très hydrophile (possibilité d'absorber 40 % de sa masse en eau), est utilisé comme capteur d'humidité (desséchant dans les laboratoires, dans les emballages de matériels informatiques et électroniques, de produits alimentaires, et comme épaississant en pharmacie et cosmétiques. Les prix varient selon le conditionnement, et sont en moyenne de 4 000 €/t.

- **Silice colloïdale**

La silice colloïdale est utilisée pour les préparations pharmaceutiques, l'enrobage alimentaire, pour le polissage des plaques de « EG-silicium », comme liant de produit réfractaire, épaississant dans les vernis, les colles et les peintures, ainsi que pour donner des propriétés anti-salissantes aux revêtements de sol et aux tissus... La production et la consommation en France ne sont pas connues, les prix sont compris entre 3 000 € et 7 500 €/t.

Silicones (huiles et gels silicones, élastomères silicones, résines)

La production française de ces polymères est assurée par Bluestar Silicones (France) du groupe Bluestar (Chine) qui a repris, en 2007, l'activité silicones de Rhodia. La production de siloxanes est effectuée à Roussillon (38) et celle de polysiloxanes à Saint-Fons (69) avec des capacités annuelles de 120 000 t/an (CA 360 M€ en 2014).

En 2014, la production en silicones de l'UE a été de 1,2 Mt dont 0,466 Mt en Allemagne. Les principaux secteurs d'utilisation concernent la construction (joints de vitrages, étanchéité toitures...42 % des usages), les industries (19 %), la pharmacie et les soins personnels (8 %), l'électricité - électronique (6 %). Ces produits sont mis sur le marché par des sociétés comme Bayer (pour la pharmacie), Saint-Gobain (BTP, étanchéité)...

- **Commerce extérieur des silicones**

Les exportations de silicones sont confidentielles, les importations sont de 36 739 t en 2014 en provenance d'Allemagne 39 %, de Belgique 21 %, du Royaume Uni 11 % et des Pays-Bas 7 %.

³ Nombreuses informations sur le site www.societechimiquedefrance.fr

Quartz synthétique

• Production

Gemma Quartz & Crystal, à Annecy, produit du quartz de très haute qualité avec, en 2012, une production de 2,5 tonnes de cristaux de quartz, réalisée dans 4 autoclaves. Heraeus Quarzglas, société allemande n° 1 mondial, ne produit pas de quartz synthétique en France, et fournit des produits manufacturés à Voiron (38).

Les prix, dépendant de la qualité des produits, ne sont pas connus, mais sont très élevés, si on se réfère à ceux des quartz naturels piézoélectriques exportés (26 kg en 2015, à 850 €/kg) ou importé (300 kg en 2015, à 1 100 €/kg),

4.2.3 Prix de matériaux et de produits sur le marché international

D'après Industrial Minerals (données à fin 2015), les prix des sables siliceux sur le marché international sont les suivants :

- sables siliceux sortie carrière (USA) : 30/35 \$/t en 2016, soit une forte augmentation par rapport à 2013 (20/26 \$/t) ;
- silice micronisée à 20 µm, blancheur > 92, 300-375 \$/t ;
- silice micronisée à 45 µm 190/200 \$/t ;
- sable siliceux fonderie 29/35 \$/t.

Pour le carbure de silicium, Industrial Minerals indique :

- grade réfractaire 95 à 98 % SiC) : 1 350 à 2 100 €/t ;
- selon les qualités de haute-pureté (99 % à 99,5 % SiC) : 1 320 à 2 080 £/t.

4.3. DÉVELOPPEMENT DURABLE, RECYCLAGE

D'une façon générale, la satisfaction des besoins de la société en produits issus des matières premières minérales (matériaux et minéraux industriels) passe par la préservation de la ressource, de son accès pour une valorisation de réserves techniquement et économiquement exploitables selon la qualité, et des possibilités de production et de traitements adaptés. Cette démarche doit se faire dans un contexte de développement durable, lié à un cadre réglementaire, économique et à une politique d'aménagement du territoire bien établis :

- conception de procédés et de produits pour un usage responsable, maîtrise du recyclage et du stockage des déchets ;
- concertation entre les parties prenantes (clients, fournisseurs, syndicats, associations environnementales et autorités administratives) pour prendre en compte les différents intérêts de chaque partie ;
- intégration du développement durable à tous niveaux de décision ;
- contribution au développement social, économique et institutionnel des communautés concernées par ces diverses activités.

Dans ce contexte, les producteurs de sables siliceux, de galets de quartz et de silex, de quartz massif et de quartzites à usages industriels, valorisent au mieux leur production, en fonction de la qualité des matériaux extraits et traités (voir chapitre 3), tout en prenant en compte le remblaiement et le réaménagement des carrières, par des stériles, des déchets de traitement ou des matériaux de moindre qualité.

Les industries qui utilisent la silice industrielle en France ont, en général, besoin de tonnages importants (voir chapitre 4.2). Aussi, le recyclage, pour les produits à usages non dispersifs⁴, ou l'utilisation de produits de substitution, sont des paramètres à prendre en compte dans la perspective du maintien et du développement de nombreux secteurs d'activité, en premier lieu celui de la verrerie.

4.3.1 Recyclage du verre

Le recyclage du verre est généralisé en France (www.verre-avenir.fr) avec un taux de 74 % soit 2 Mt/an (2014), sous forme concassé de calcin (prix 23 €/t en 2014), qui peut représenter jusqu'à 95% de la matière première dans certains fours, et donc représenter une économie d'énergie pour la fonte du bain de fusion, avec une réduction des émissions de CO2 de 200 kg/t de verre produit.

Cependant, le mélange de verres de différentes couleurs et de verres blancs provoque une coloration générale des produits obtenus, qui ne peuvent être utilisés qu'à la fabrication de verres creux. Le tri optique automatique des couleurs se développe cependant, pour élaborer des produits de coloration déterminée. Pour les verres plats, le taux de recyclage est moindre, environ 15 % actuellement.

La filière de recyclage du verre est bien organisée, depuis la collecte dans les collectivités et auprès des consommateurs, le traitement pour éliminer les impuretés, la fonte du calcin dans les usines, la fabrication de nouveaux emballages et le conditionnement de produits, alimentaires, chimiques, pharmaceutiques etc... comme le montre le schéma suivant (Figure 29).

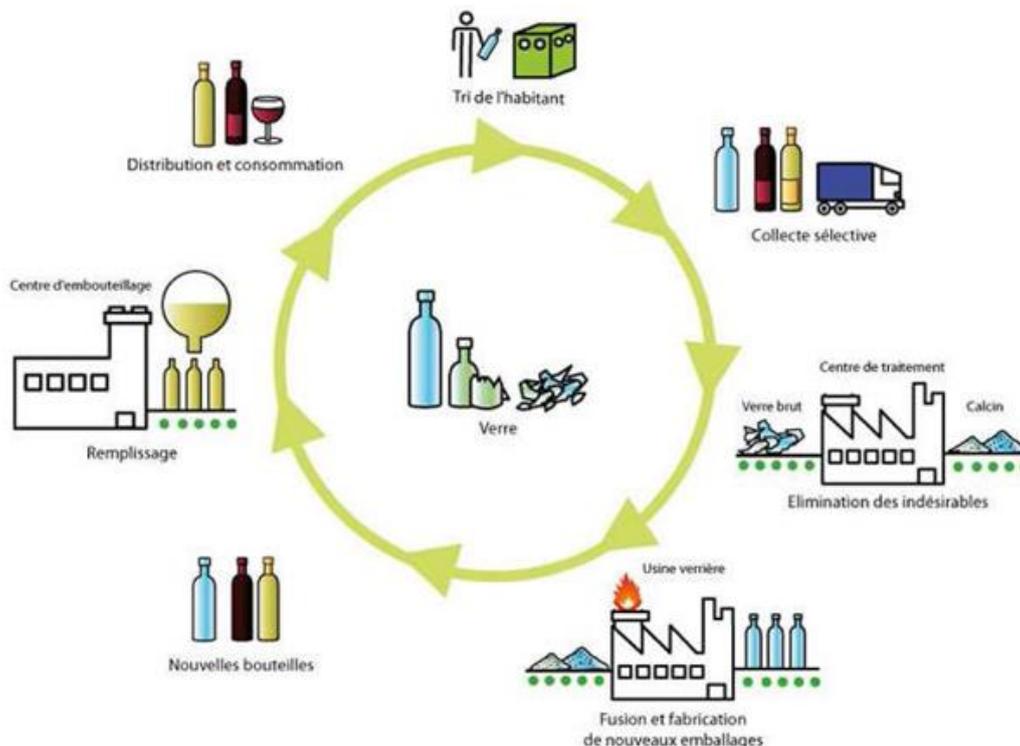


Figure 29 - Schéma de recyclage du verre (source www.garbiki.org).

⁴ Pour les usages dispersifs des matériaux siliceux, comme les céramiques ou les charges minérales, le recyclage, s'il a lieu, est lié à celui des produits manufacturés eux-mêmes (pneumatiques par exemple). Pour les composés chimiques à base de silice, mis en œuvre dans des processus très dispersifs comme les silicones, il n'y a que peu de possibilités de recyclage.

Au total, 20 usines de recyclage de verre sont en activité, et approvisionnent leurs clients dans un rayon maximal de 300 km. Un des axes de développement du verre recyclé est l'allègement des nouveaux produits, avec par exemple un gain de poids de 10 % pour les bouteilles de champagne, particulièrement lourdes.

Pour de nombreuses utilisations de conditionnement de liquides, alimentaires ou non, une alternative au verre creux est l'emploi de bouteilles et de flacon en plastiques ou de packs en cartons, qui ont l'avantage d'être légers, peu cassants, et qui sont également recyclables.

4.3.2 Recyclage des sables de fonderie

Le recyclage des moules et noyaux de fonderie en sable siliceux par régénération (mécanique, thermique, bactériologique, en l'état) est compliqué, de même que leur stockage du fait qu'ils sont de 2 types différents :

- type 1 : moules à liants minéraux, bentonites essentiellement (10 % en poids) ;
- type 2 : moules à liants organiques de synthèse (résines de type phénolique, furanique, polyuréthane, époxy...)

Les sables de type 1 ne présentent pas de risques de pollution (sauf s'ils contiennent des résidus de coulée) et peuvent être en principe retraités. Par contre dans les sables à liants organiques de type 2, le choc thermique détruit en grande partie les liants de synthèse, mais s'il reste plus de 50 mg de phénols par kg de sable, le traitement est peu envisageable.

De même les sables n'ayant pas subi la coulée (pertes et rebuts des moules et noyaux, excès de sables préparés) restent très pollués et difficile à traiter.

Au final, environ 10 % des sables de fonderie sont finalement recyclés chaque année en France, soit 50 000 à 60 000 t.

4.3.3 Recyclage d'autres types sables

Le recyclage des sables de filtration pollués n'est pas actuellement rentable, compte tenu des faibles volumes et des traitements complexes à envisager.

Les sables de sablage (traitement de métaux) peuvent être recyclés pour la confection de réfractaires (www.valoref.eu).

Par définition, le sable de fracturation en forage est perdu, mais il existe comme produit de substitution des micro-billes céramiques, dont l'utilisation se généralise, aux USA notamment, où Saint-gobain possède une unité de production.

4.3.4 Recyclage du silicium métal et des alliages de silicium

Le recyclage du silicium métal est surtout lié à celui des panneaux solaires photovoltaïques, au fur et à mesure que ceux-ci arrivent en fin de vie (après 20 à 30 ans). Aussi, les technologies restent à mettre au point, et font l'objet, par exemple, du projet européen Sikelor (www.sikelor.eu).

Le recyclage du ferrosilicium et du silicomanganèse est lié à celui des métaux dans lesquels ils sont incorporés : par exemple en fonderie (fonte grise).

5. Conclusions et perspectives

La France est un important producteur de silice industrielle (sables siliceux, galets de quartz et de silex, quartzites) au niveau mondial, ainsi qu'un acteur majeur dans les industries de la verrerie, notamment les verres plats et les verres techniques de haute technologie, des moules de fonderie en sables siliceux, dans la production de silicium métal, d'alliages au silicium, et dans les industries chimiques à base de silice.

Les ressources géologiques en sables siliceux et en galets de quartz sont importantes, mais les réserves exploitables sont plus limitées, du fait des contraintes environnementales et d'occupation des sols. Les gisements de galets de silex, limités au seul site de la baie de Somme, sont exploités de façon très sélective.

Les sables siliceux servent principalement aux industries du verre (50 %), de la fonderie (15 %) et du bâtiment (15 %). Les autres utilisations sont partagées entre la céramique, la chimie, la filtration et les charges minérales. Les groupes SAMIN, SIBELCO France et l'entreprise Fulchiron assurent 90 % de cette production. Les entreprises qui produisent les matières premières (sables, galets de quartz et de silex) sont de taille internationale, avec des productions parmi les plus importantes au niveau européen et mondial, tant en ce qui concerne les volumes que la qualité. Les réserves sont en capacité d'assurer cette production à moyen ou long terme.

Les sables extraits de carrières ne sont pas utilisables en l'état et doivent être traités pour augmenter la teneur en silice, réduire le contenu d'impuretés et obtenir un produit marchand correspondant aux normes des utilisateurs industriels (pour les verres blancs $\text{SiO}_2 > 99\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,03\%$).

Les galets de quartz pour l'électroméallurgie sont criblés, lavés, triés et concassés, tout comme les quartzites, pour obtenir 99 % de produit blanc à très faibles teneurs en Ti, Al... Les galets de silex peuvent être triés à la main pour les qualités les plus pures, puis calcinés pour obtenir des produits haut-de-gamme pour charges minérales. Les exploitants de sables siliceux et autres matériaux valorisent au mieux les produits extraits en fonction des utilisations possibles, des marchés en évolution et des moyens de transports vers les utilisateurs (BTP et industries).

Les flux commerciaux de matières premières (sables siliceux, quartz, silex...) restent essentiellement limités aux pays européens limitrophes.

Les sociétés françaises ou implantées en France, tant pour la production de matériaux de carrières que de produits transformés, sont nombreuses et contribuent à une activité industrielle importante et variée, dans laquelle les innovations sont constantes.

La production de verre creux est de l'ordre de 3,5 Mt/an, celle de verre plat (pour le bâtiment et l'automobile essentiellement) oscille entre 0,85 Mt et 1 Mt selon les années. Enfin la production de laine et de fil de verre (textile et isolation) est de l'ordre de 0,3 Mt/an. Les acteurs sont nombreux, dont des groupes de niveau international, comme Arc International, n° 1 mondial pour la verrerie de table, Verallia, n° 3 mondial pour le verre creux.

Saint-Gobain, qui fête ses 350 ans d'existence en 2016, est n° 2 mondial dans tous les domaines des verres plats et verres techniques. Des entreprises étrangères sont également présentes, comme Pilkington, du groupe japonais AGC n° 1 mondial, Interpane, ou encore OI (Owens).

Le secteur de la fonderie absorbe environ 0,45 Mt par an de sables siliceux. Dans l'industrie des céramiques pour l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial... la silice est un des composants majeurs, ainsi que certains produits à base de silicium. Des produits réfractaires haut-de-gamme sont également réalisés à partir de silice pure.

Le silicium métal est un des constituants majeurs en électronique, informatique, automobile, aéronautique... FerroPem est le seul producteur en France de silicium métal (100 000 t/an), et de ferrosilicium (45 000 t/an).

Les alliages à base de silicium sont utilisés pour la confection d'aciers spéciaux, et de pièces destinées à des industries de pointe (électronique, solaire, aérospatial, nucléaire...). Les principaux autres alliages sont le carbure de silicium, non produit en France et le silicomanganèse, produit par Eramet près de Dunkerque.

L'industrie chimique de la silice fournit de nombreux produits aux applications industrielles très variées :

- silice précipitée pour charges (renforcement des élastomères et fabrication de pneus tout-temps) ;
- gel de silice (capteur d'humidité, cosmétiques...), silice colloïdale (filtre alimentaire, revêtements antistatiques...) ;
- silicones (bâtiment, industries du papier, de l'automobile, des hydrocarbures) ;
- quartz de synthèse, pour l'électronique destinée au médical, aux télécommunications, à l'armement, à l'aérospatial...

Les échanges commerciaux des produits manufacturés, comme les verres creux et les verres plats, les verres techniques, les fibres de verre, la silice précipitée et le quartz de synthèse, ainsi que les moules de fonderie, les céramiques et les réfractaires, sont importants, mais ne sont pas analysés dans le cadre de cette étude.

Pour les produits de l'électrometallurgie, le silicium métal, dont la production est importante, est plus importé qu'exporté, et pour le ferrosilicium les échanges sont plus équilibrés. Le carbure de silicium est presque exclusivement importé, alors que pour le silicomanganèse, les exportations sont plus importantes que les importations.

La silice est diversement recyclée selon ses usages :

- dans la verrerie à plus de 70 %, pour la production de verres creux, mais seulement à 15 % pour les verres plats ;
- le silicium métal et ses alliages sont recyclés avec les produits dans lesquels ils sont incorporés, comme les cellules de panneaux photovoltaïques ;
- pour les produits à usage dispersif (silice précipitée, silicones...) le recyclage dépend de celui du produit final, qui n'est pas toujours possible.

À moyen et long terme, l'activité extractive et industrielle liée à la silice va continuer à se développer, car les besoins dans des secteurs comme le bâtiment, l'automobile, l'électronique, l'aéronautique, sont incompressibles, et que de nouveaux produits de technologie avancée sont sans cesse élaborés et mis sur le marché.

6. Bibliographie

Bibliographie générale

Barthélémy F. (1998) - Mémento roches et minéraux industriels. La silice à usage industriel, Rapport BRGM R-40348.

Barthélémy F., Lagny P. (2003) - Quartz et silice : Econote. Ecomine, p.41-47.

Bonnet Ch. (2010) - La silice industrielle. Fiche technique SIM – Guide Mines et Carrières, pp 399-402.

IMA Europe (2000) - La silice www.ima-eu.org

Médard T. (2013) - Les sables de Fontainebleau - la formation des grès. Mines ParisTech.

Rocher P. (1993) - Mémento roches et minéraux industriels : Silice. Rapport BRGM RP-37830.

Société Chimique de France (2014) - Silicium, silice www.societechimiquedefrance.fr

Union Française des Géologues (2004) - Les sables industriels dans la grande région Ile-de-France. UFG n°142.

Bibliographie spécialisée

Acted (2009). Les filtres à sable : une réponse durable aux enjeux de l'eau potable en Haïti. <http://www.acted.org/fr>

An. (2004) - Des galets de quartz pour l'électrométallurgie. Mines et Carrières, juin 2004. N° 105, pp. 2-7

CeramTec (2013). Céramique non oxydée -carbure de silicium : un matériau céramique dur comme du diamant. <http://www.ceramtec.fr/>

De la Vaissière C., Laberrigie J., Sacquin Y. (2013) - Vitrification (HA) : le verre une matrice très résistante pour les hautes activités. <http://www.laradioactivite.com/fr>

Ecoinfo (CNRS) (2012). [Ressources Naturelles - Le Silicium](http://www.ecoinfo-oldweb.grenoble.cnrs.fr) - La fabrication du silicium métallurgique <http://ecoinfo-oldweb.grenoble.cnrs.fr>

Fédération des Industries du Verre (2012). Rapport d'activité 2012. 23 p.

FerroAtlántica (2007). Ferrosilicium. www.ferroatlantica.com

<http://www.ferroatlantica.es/index.php/fr/ferrosiliciofa>

Fondeurs de France (2013). Les procédés de moulage et de fabrication. <http://www.fondeursdefrance.org>

Gendre L. (2011) - Matériaux composites et structures composites. Sciences de l'ingénieur. www.si.ens-cachan.fr

Hugues E. (2013) - Glass : a fragile industry ?. Industrial Minerals.547, p 46-50

Infovitrail (2013). Verre : Les fibres de verres, Les différents types de verre. www.infovitrail.com

Marteau P., Le Gleuher M. (2012) - Silice : Rhodia renforce sa production de silice haute-performance à Collonges-au-Mont d'Or. Ecomine. Nov. 2012. p 21-22

Mecaindustrie (2013) - Technique : la fonderie. <http://mecaindustrie.com/techniques/62-technique-fonderie.html>

Pôle Européen de la Céramique (2013) - Les Céramiques : une infinité d'usages possibles. Aéronautique et spatial. : <http://www.cerameurop.com>

Reillon V. (2013) - Matériaux et nanotechnologies : des wafers de silicium ultrafins produits en masse. <http://www.bulletins-electroniques.com>

Rhodia (2013) - Procédé de fabrication de la silice. <http://www.rhodia.com/fr>

Roskill (2014) - Silicon and ferrosilicon : global industry markets and outlook.

Saint Gobain Quartz (2013) - Quartzel PCO purification de l'air par photocatalyse. <http://www.quartz.saint-gobain.com>

Saucray T. (2013) - Les sables de moulage. <http://tsaucray.free.fr>

Sheehan T. (2013) - A look at frac sand processing. Industrial Minerals. p 18 - 21

Sibelco France (2008) - Sable pour Gazon et terrains sportifs. www.sibelco.fr/sols-sportifs.html

Sidex (2002) - Explorer pour la silice au Québec. <http://www.sidex.ca>

Tchenofab (2013) - La fonderie. <http://technofab.fr>

UFG (2007) - L'exploitation de quartz de haute pureté à Boudeau : Quartz de Dordogne (Imerys). Géologues n° 155, pp. 78 - 80

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS 2012) – Le point des connaissances sur les silices amorphes

Sites Internet revues spécialisées, association et syndicats professionnels

Industrial Minerals : www.indmin.com

SIDEX (2002) – Explorer pour la silice au Québec. www.sidex.ca

EUROSIL – [Association Européenne des Producteurs de Sable et Silice – IMA Europe www.](http://www.ima-europe.com)

Fédération des industries du verre. <http://www.fedeverre.fr>

[Fédération des professionnels du verre : www.ffpv.org](http://www.ffpv.org)

Chambre syndicale des Verreries mécaniques de France www.verre-avenir.fr



Centre scientifique et technique
Direction des Géoressources
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34