Mémento roches et minéraux industriels

Les borates

décembre 1992
R 36448

Ministère de l'Industrie
et du Commerce extérieur

Étude réalisée dans le cadre
des actions de Service public

Mémento roches et minéraux industriels

Les borates

L. Galtier

décembre 1992
R 36448

Ministère de l'Industrie
et du Commerce extérieur

Étude réalisée dans le cadre
des actions de Service public

BRGM
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Département Géologie
B.P. 6009 - 45060 Orléans Cedex 2 - France
Tél : (33) 38 64 34 34

RÉSUMÉ

A l'état naturel, plusieurs dizaines de minerais renferment du bore. Seuls, une petite dizaine constituent des minerais exploitables.

Les borates peuvent se concentrer suivant plusieurs processus :

- concentration dans l'eau de mer ;
- à la faveur de phénomènes magmatiques intrusifs ou extrusifs dans un contexte de bassins lacustres néogènes.

La production mondiale de produits boratés, estimée à 1 300 000 t d'équivalent en oxyde borique, est assurée à près de 90 % par deux pays : la Turquie et les États-Unis. Cette production est aux mains de quelques entreprises (ETIBANK, U.S.BORAX, filiale de RTZ).

Les nombreuses utilisations du bore concernent de multiples domaines de l'agriculture et de l'industrie : la verrerie et les secteurs des détergents et de la céramique sont de gros consommateurs de produits boratés.

L'Europe, et plus particulièrement la France, doivent importer en totalité les minerais nécessaires à leurs besoins industriels. Les importations représentent pour notre pays un tonnage annuel de plusieurs dizaines de milliers de tonnes. BORAX FRANÇAIS traite à Coudekerque, près de Dunkerque, des minerais essentiellement importés des États-Unis (mine de Boron).

La France métropolitaine ne dispose pas d'indices de minerais boratés. Dans nos territoires d'Outre-Mer, la datolite ($2 \text{ SiO}_2 \text{ B}_2\text{O}_3 \text{ 2 CaO H}_2\text{O}$) est connue sous forme d'indices filoniens, en Nouvelle Calédonie.

SOMMAIRE

1 - GÉNÉRALITÉS.....	6
2 - GÉOLOGIE.....	7
2.1 - Minéralogie des borates.....	7
2.2 - Gîtologie.....	7
2.2.1 - Gisements de borates des États-Unis	10
2.2.1.1 - Gisement de Boron	10
2.2.1.2 - Gisement de Searles Lake.....	12
2.2.2 - Gisements de borates de Turquie.....	14
2.2.2.1 - Gisement de borates d'Emet.....	14
2.2.2.2 - Gisement de Kirka	18
3 - UTILISATIONS.....	20
3.1 - Verrerie.....	21
3.2 - Optique.....	22
3.3 - Réfractaires.....	23
3.4 - Céramiques.....	23
3.5 - Détergents.....	23
3.6 - Métallurgie	23
3.7 - Chimie	23
3.8 - Industrie pharmaceutique	23
3.9 - Agriculture.....	24
3.10 - Industrie du bâtiment.....	24
3.11 - Papeterie	24
3.12 - Industrie automobile.....	25
3.13 - Traitement des bois.....	25
3.14 - Industrie nucléaire	25
3.15 - Décapage et affinage des métaux	25
3.16 - Industrie textile et tannerie	25
3.17 - Industrie spatiale.....	26
3.18 - Autres utilisations.....	26
4 - DONNÉES ÉCONOMIQUES	27
4.1 - Production mondiale de borates	27
4.2 - Réserves mondiales de borates.....	31
5 - PRIX.....	32

6 - UTILISATIONS DES BORATES EN FRANCE.....	35
7 - SPÉCIFICATIONS DES MATÉRIAUX BORATÉS.....	38
7.1 - Généralités.....	38
7.2 - Utilisation en verrerie.....	38
7.3 - Utilisation dans la laine de verre.....	38
7.4 - Utilisation dans les fibres de verre.....	39
7.5 - Utilisation dans les glaçures.....	39
8 - MÉTHODES D'EXPLOITATION ET DE TRAITEMENT DES BORATES.....	42
8.1 - Exploitation.....	42
8.2 - Traitement.....	42
9 - BIBLIOGRAPHIE.....	46

LISTE DES CARTES

- Carte 1 - Localisation des principaux gisements de borates en Californie.
- Carte 2 - Localisation des principaux secteurs à borates de Turquie.
- Carte 3 - Situation des dépôts de borates en Amérique du Sud.

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 - Stratigraphie simplifiée du gisement de Boron, Californie.
- Fig. 2 - Stratigraphie simplifiée du gisement de Searles Lake, Californie.
- Fig. 3 - Stratigraphie simplifiée du gisement d'Emet, Turquie.
- Fig. 4 - Stratigraphie simplifiée du gisement de Kirka, Turquie.
- Fig. 5 - Évolution du cours du borax décahydraté, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.
- Fig. 6 - Évolution du cours du borax pentahydraté, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.
- Fig. 7 - Évolution du cours du borax anhydre, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.
- Fig. 8 - Évolution du cours de l'acide borique, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.

Fig. 9 - Importations françaises de borates entre 1979 et 1991.

Fig. 10 - Cycle de traitement du borax à Searles Lake.

Fig. 11 - Schéma du procédé de traitement du minerai de tincal à Boron.

Fig. 12 - Schéma du procédé de traitement de la kernérite.

LISTE DES PHOTOS

Photo 1 - Vue aérienne du gisement de Boron, Californie, exploité par U.S.BORAX.

LISTE DES TABLEAUX

Tabl. 1 - Minéraux renfermant du bore, exploités industriellement.

Tabl. 2 - Composition de l'eau de mer (d'après Edward D. Goldberg).

Tabl. 3 - Répartition, en pourcentage, des utilisations de borates aux États-Unis et en Europe de l'Ouest.

Tabl. 4 - Données sur les teneurs en produits boratés en fonction des utilisations aux États-Unis et en Europe de l'Ouest.

Tabl. 5 - Production mondiale de minerais de bore entre 1978 et 1988.

Tabl. 6 - Production mondiale de minerais et de concentrés de bore entre 1984 et 1991.

Tabl. 7 - Turquie : production de minerais de bore entre 1958 et 1989.

Tabl. 8 - Production américaine, exprimée en tonnes, d'oxyde borique entre 1981 et 1991.

Tabl. 9 - Prix, exprimés en US\$ /t, des produits boratés (fob, train, Californie) aux États-Unis entre 1984 et 1991.

Tabl. 10 - Importations françaises de borates entre 1979 et 1991.

Tabl. 11 - Composition des fibres de verre renfermant de l'oxyde borique.

Tabl. 12 - Composition type de glaçures.

Tabl. 13 - Composition type de glaçures.

1 - GÉNÉRALITÉS

Le bore est connu depuis près de 4000 ans, période à laquelle remontent ses premières utilisations. En effet, très tôt, le Tincal, minéral trouvé sur les hauts plateaux du Tibet, a attiré les spécialistes en raison de ses qualités spécifiques. Les chinois ont pu, grâce à lui, donner plus d'éclat aux couleurs. Il a aussi permis l'affinage de l'or aux orfèvres babyloniens. Aux égyptiens, il a donné la possibilité d'embaumer les morts.

Attiré à son tour, bien que plus tardivement, le monde occidental a mis en évidence de nouvelles sources d'approvisionnement dès le XVIII^e siècle en Italie (Toscane) et en Turquie, puis au XIX^e siècle aux États-Unis.

L'exploitation industrielle des minerais de bore a réellement débuté au cours de la deuxième décennie du XX^e siècle avec l'ouverture d'un site d'extraction en Californie et l'implantation d'un important centre de raffinage d'acide borique et de borax sous l'impulsion d'U.S. BORAX and CHEMICAL CORPORATION.

En France, le groupe BORAX a implanté à Coudekerque-Branche, près de Dunkerque, une unité de fabrication de borax, d'acide borique et de leurs dérivés à partir de minerais américains et turcs, d'une capacité annuelle de 100 000 t qui la classe, en importance, au deuxième rang dans le groupe, leader mondial sur ce produit. La filiale française exporte 80 % de sa production à travers l'Europe.

Les borates trouvent des utilisations, à des degrés divers, dans de nombreux secteurs de l'agriculture et de l'industrie.

2 - GÉOLOGIE

2.1 - MINÉRALOGIE DES BORATES

A l'état naturel, il existe une soixantaine de minéraux renfermant des produits boratés sous forme sodique, calci-sodique ou calcique.

Certains d'entre eux constituent la masse principale de gisements actuellement en d'exploitation. D'autres n'existent que de façon épisodique et toujours en quantités modestes.

Le tableau 1 (p. 8) donne pour quelques uns d'entre ces minéraux leur composition chimique et la teneur en oxyde borique (B_2O_3).

2.2 - GÎTOLOGIE

Bien qu'il puisse être considéré comme un élément rare de l'écorce terrestre où il représente 1 à 5 ppm du volume global, le bore, à la suite de processus de concentration variés, peut se rencontrer sous forme de gisements.

Ces processus font appel à deux types de concentration :

- concentration du bore dans l'eau de mer : celle-ci est estimée à 0,45 parties pour mille du total des éléments solubles, teneur qui place le bore au dixième rang parmi les éléments dissous dans l'eau de mer, derrière l'hydrogène, l'oxygène, le calcium, le potassium, le brome, le chlore, le sodium, le magnésium, le carbone et le soufre mais devant le silicium, le fluor, etc. Le tableau 2 indique les principaux éléments qui composent l'eau de mer ;

Elément	Concentration en mg/l						
H	108 000	K	380	Rb	0,12	W	0,0001
He	0,000005	Ca	400	Sr	8,0	Au	0,000004
Li	0,17	Sc	0,00004	Y	0,0003	Pb	0,00003
Be	0,0000006	Ti	0,001	Nb	0,00001	Bi	0,00002
B	4,6	V	0,002	Mo	0,01	Rn	$0,6 \cdot 10^{-15}$
C	28	Cr	0,00005	Ru	0,12	Ra	$1,0 \cdot 10^{-10}$
N	0,5	Mn	0,002	Ag	0,0003	Th	0,00001
O	857 000	Fe	0,01	Cd	0,0001	U	0,003
F	1,3	Co	0,0005	In	0,02		
Ne	0,0001	Ni	0,002	Sn	0,003		
Na	10 500	Cu	0,003	Sb	0,0005		
Mg	1350	Zn	0,01	I	0,06		
Al	0,01	Ga	0,00003	Xe	0,0001		
Si	3,0	Ge	0,00007	Cs	0,0005		
P	0,07	As	0,003	Ba	0,03		
S	885	Se	0,004	La	0,0003		
Cl	19 000	Br	65	Ce	0,0004		
A	0,6	Kr	0,0003				

Tabl. 2 - Composition de l'eau de mer (d'après Edward D. GOLDBERG).

Minéral	Composition chimique	% B ₂ O ₃	Commentaires
BORATES de SODIUM			
Borax (tincal)	Na ₂ B ₄ O ₇ , 10 H ₂ O	36,5	Minéral exploité en Californie (Etats-Unis) et à Kirka (Turquie).
Tincalcomite	Na ₂ B ₄ O ₇ , 5 H ₂ O	47,8	Minéral accessoire.
Kernite	Na ₂ B ₄ O ₇ , 4 H ₂ O	51,0	Minéral exploité, souvent transformé en borax au sein du gisement.
BORATES CALCI-SODIQUES			
Ulexite	Na Ca B ₅ O ₉ , 8H ₂ O	43,0	Minéral exploité, principalement rencontré en Amérique du Sud.
Probertite	Na Ca B ₅ O ₉ , 5H ₂ O	49,6	Minéral accessoire.
BORATES DE CALCIUM			
Imyoïte	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ , 13H ₂ O	37,6	Minéral accessoire.
Pricéïte	Ca ₂ B ₁₀ O ₁₉ , 7H ₂ O	49,8	Minéral exploité à Bigadic, Turquie, peu représenté ailleurs.
Meyerhofferite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ , 7H ₂ O	46,7	Minéral accessoire.
Colémanite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ , 5H ₂ O	50,8	Minéral activement exploité en Turquie. Parfois, minéral secondaire après l'imoïte.
AUTRES BORATES			
Sassolite	B(OH) ₂	56,4	Acide borique naturel. Seulement extrait en Italie.
Hydroboracite	Ca Mg B ₆ O ₁₁ , 6H ₂ O	50,5	
Szaibelyite	Mg BO ₂ (OH)	41,4	Principal minéral de l'ex-URSS.
Boracite	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Minéral associé aux gisements de potasse, tout particulièrement en Europe.
Howlite	H ₅ Ca ₂ Si B ₅ O ₁₄	64,5	Minéral accessoire.
Kurnakovite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ , 15 H ₂ O	37,3	Minéral accessoire.

Tabl. 1 - Minéraux renfermant du bore, exploités industriellement.

– résultat de l'activité magmatique, intrusive ou extrusive, le bore peut se retrouver concentré dans les fumerolles volcaniques comme dans les eaux thermominérales.

Le volcanisme joue un rôle majeur dans le processus de concentration du bore. Ainsi, les fumerolles des zones d'activité volcanique actuelles contiennent du bore sous forme d'acide borique. Il en est ainsi pour les "soffioni" de Toscane, des États-Unis, du Chili, etc. Dans ces trois derniers pays, le rôle indirect des exhalaisons volcaniques se manifeste au travers d'une minéralisation des eaux renfermées dans des bassins fermés ou semi-fermés, riches en calcium ou sodium. Attaquée par l'acide borique, celles-ci donnent alors naissance à des borates de chaux ou de soude, constituants essentiels des minerais de bore exploités. Il semble d'ailleurs que le bore ait préférentiellement accompagné les éruptions acides : tel est le cas des trachytes de Turquie, des liparites des îles Lipari, en Italie.

A l'échelle de notre planète, les gisements de bore se répartissent le long des chaînes alpines, au voisinage de régions volcaniques de grande ampleur : dans l'Himalaya pour les gisements du Tibet, en Asie Mineure pour ceux de Turquie, en Méditerranée pour ceux d'Italie, dans les Montagnes Rocheuses pour les gisements des États-Unis, dans la cordillère des Andes pour ceux du Pérou, du Chili et d'Argentine.

A l'échelle locale, l'évidence d'un lien entre activité volcanique et présence de bore est marquée par la mise en place de roches d'épanchement ou de tufs associés à des formations lacustres néogènes, réceptacle des dépôts de bore. Dans ces dernières formations, les minéralisations boraciques se présentent de manière très variable : en lentilles, lits ou rognons dans les argiles, les calcaires, les shales, etc.

Tels qu'on les connaît actuellement, les plus grands gisements de minerais boratés en exploitation se présentent sous forme de couches, lits ou nodules inclus au sein de formations lacustres, d'âge néogène, constituées de sédiments argileux intercalés de bancs calcaires ou marno-calcaires dans lesquels sont venues s'interstratifier des roches d'origine volcanique.

L'épaisseur totale des horizons porteurs des éléments boratés peut atteindre des puissances de l'ordre de plusieurs dizaines de mètres, alors que les niveaux boratés eux-mêmes sont représentés à une échelle dix fois moindre.

Les gîtes de bore associés à des lacs salés du type de ceux de l'Ouest des États-Unis - lac Searles, par exemple - constituent une particularité dans la mesure où le bore n'est plus l'élément essentiel : il est, en effet, supplanté par de nombreux autres sels précipités tels que carbonates, chlorures et sulfates de soude (cf. Mémento "Carbonates et sulfates de soude", 1992), épisodiquement du borax dont la teneur atteint environ 1,50 %. Certains gîtes d'ulexite et de colémanite de la Cordillère des Andes peuvent être rattachés à ce type génétique.

A titre d'exemple, sont donnés, dans les pages suivantes, les descriptifs plus complets de quatre dépôts importants : Boron et Searles aux États-Unis, Emet et Kirka en Turquie.

Pour ce qui concerne la France, aucune ressource d'intérêt industriel n'a été mise en évidence à ce jour. On connaît en Nouvelle Calédonie des filons pluridécimétriques de datolite ($2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) recoupant des formations basaltiques. Signalés dans la vallée de Faja dès 1903 par E. GLASSER, ils ont été prospectés entre 1950 et 1953 pour scheelite et ont fourni des teneurs variables en B_2O_3 , s'échelonnant entre 14 et 21%.

2.2.1 - Gisements de borates des États-Unis

La découverte du borax aux États-Unis remonte à 1856, date à laquelle le Dr. J.A. VEACH mit en évidence ce produit dans les boues d'une source minéralisée connue aujourd'hui comme le dépôt de Borax Lake, dans le comté de Lake, en Californie.

La production commença huit ans plus tard. Elle s'étendit rapidement dans les états voisins, Nevada, en particulier.

La mise en exploitation des dépôts de Boron date de 1927.

La carte 1 localise les principaux gisements de borates en Californie.

Carte 1 - Localisation des principaux gisements de borates en Californie.

2.2.1.1 - Gisement de Boron

La mine de Boron, découverte en 1913 par le Dr. SUCKOW lors du forage d'un puits d'eau, est située à quelques 150 km au nord-est de Los Angeles, dans le désert de Mojave, en Californie

(photo 1). Le dépôt est situé à la bordure d'un important bassin tertiaire dont le mur est constitué de formations granitiques d'âge jurassique à crétacé. Les sédiments de base correspondent à une succession de produits d'origine continentale (sables arkosiques et silts, parfois imprégnés d'éléments calcaires ou de reliques de roches volcaniques). Le dépôt boraté est daté du Miocène supérieur grâce à la présence de mammifères fossiles rencontrés au-dessus des formations à borates.

Photo 1 - Vue aérienne du gisement de Boron, Californie, exploité par U.S.BORAX.

Le gisement lui-même se présente sous la forme d'une lentille d'une longueur d'environ 2 km pour une largeur de 1 km et une épaisseur moyenne de 100 m.

Les niveaux riches en borates sont interstratifiés dans une séquence où alternent, de bas en haut, argiles schisteuses, argiles bentonitiques, tufs et grès arkosiques, l'ensemble surmontant des basaltes et se trouvant lui-même recouvert par des sables et graviers d'âge pléistocène d'une épaisseur de 10 à 20 m (fig. 1).

Fig. 1 - Stratigraphie simplifiée du gisement de Boron, Californie.

Le borax et la kernite constituent les principaux minerais de ce dépôt. Ce gisement, dont la taille s'apparente à celle du gisement de Kirka, en Turquie, est actuellement exploité à ciel ouvert.

2.2.1.2 - Gisement de Searles Lake (fig. 2)

Le site de Searles Lake est également situé dans l'état de Californie. Sa découverte, due à D. SEARLES, remonte au XIX^e siècle (1863). Ce lac occupe la partie centrale d'une petite vallée désertique sise à mi-chemin entre la vallée de la Mort et Boron. Il comporte en son centre une zone plane et salée surmontant une formation constituée d'un mélange de sels mixtes, de borax, d'argiles et de saumures interstitielles, l'ensemble représentant environ 100 km².

L'accumulation de minerais boratés peut être attribuée :

- soit à la circulation de fluides boratés à la faveur de zones faillées jalonnant la Sierra Nevada et utilisant plus particulièrement les vallées de Long et Owens ;
- soit au lessivage des formations volcaniques d'âge pliocène situées au nord et à l'est du lac Owens.

Fig. 2 - Stratigraphie simplifiée du gisement de Searles Lake, Californie.

Ce dépôt comporte deux horizons riches en produits boratés et exploités pour tels qui définissent la succession lithologique indiquée dans la figure 2 :

- au sommet, présence de formations superficielles constituées de croûtes salées et de boues (épaisseur moyenne : 10 m) ;
- au-dessous, une formation à saumures, épaisse d'environ 10 à 30 m, renfermant de faibles teneurs en oxyde borique (1%) ;
- un horizon de 4 à 6 m d'épaisseur constitué d'argiles ;
- à la partie inférieure, une formation salée, épaisse de 7 à 13 m, titrant jusqu'à 1,2% d'oxyde borique.

2.2.2 - Gisements de borates de Turquie

En Turquie, les gisements de bore, nombreux, sont situés dans la partie centre-ouest du pays, de part et d'autre d'un axe rejoignant Balikesir à Kutaya. Ces gisements sont tous liés à des formations évaporitiques, continentales ou lagunaires, mises en place à la fin du Néogène et tout particulièrement à la fin du Pliocène.

L'existence de liens génétiques entre la présence d'épisodes volcaniques et la formation des dépôts de borates est ici démontrée.

La carte 2 (p. 15) localise les principaux secteurs à borates de Turquie.

2.2.2.1 - Gisement de borate d'Emet

Les dépôts de borates d'Emet sont localisés en Anatolie occidentale, entre Bigadis et Eskisehir. Leur découverte accidentelle, en 1956, est liée à des travaux de recherche de gisements de lignite effectués par le Mining Research Institute of Turkey (MTA).

Les dépôts d'Emet se situent dans un contexte géologique de bassins lacustres dans lesquels alternent, de la base vers le sommet, une séquence, dont l'épaisseur peut atteindre 800 m, comportant (figure 3, p. 16) :

- des calcaires finement lités, à lentilles marneuses et tufs (épaisseur 150 m) ;
- une formation rouge constituée d'un mélange de conglomérats, grès, argiles, marnes et calcaires intercalés de bancs gypseux et charbonneux (épaisseur 125 m) ;
- un mélange d'argiles, tufs et marnes minéralisées en borates d'une épaisseur de 0 à 100 m ;
- une formation de couverture constituée de calcaire, parfois argileux, intercalé de niveaux marneux (épaisseur 400 m).

Cette séquence d'âge néogène repose en discordance sur un complexe métamorphique paléozoïque à marbre et micaschistes.

Carte 2 - Localisation des principaux secteurs à borates de Turquie.

Fig. 3 - Stratigraphie simplifiée du gisement d'Emet, Turquie.

On constate qu'à proximité des secteurs riches en borates, les conglomérats et les grès de base s'intercalent entre les formations et les calcaires inférieurs. La mise en évidence de l'existence de cycles sédimentaires lors de la mise en place des solutions boratées découle des constats suivants : à la base, la sédimentation carbonatée précède un mélange de conglomérats, grès, argiles et marnes, intercalées de tufs et de niveaux riches en borates ; elle est ensuite à nouveau surmontée de niveaux carbonatés.

L'activité volcanique s'est développée dans la région d'Emet dès la période tertiaire ; elle s'est poursuivie jusqu'au début du Quaternaire. Si les premières émissions de laves sont de nature rhyolitique, dacitique et trachytique, les suivantes apparaissent plus franchement andésitiques ou trachy-andésitiques. Les tufs les plus récents, constitués de basaltes andésitiques riches en olivine, ont été mis en place postérieurement aux formations porteuses de la minéralisation boratée.

L'activité volcanique est focalisée sur les parties nord-est et sud-est de la zone riche en borates. La plupart des sédiments constituant les bassins où le bore s'est concentré dérivent de ces formations volcaniques.

L'épaisseur, inégale, des sédiments d'âge tertiaire peut atteindre près de 800 m. Elle semble le résultat d'un mode de dépôt dans un contexte morphologique où les lacs ont été interconnectés entre eux. Le constat a été établi d'un alignement N-S des bassins dans lesquels les éléments boratés se sont déposés tandis que les zones de crêtes, qui constituent la partie est de la rivière Emet, se poursuivent depuis Derekoy jusqu'à Killik.

La présence de sources thermales actives, avec dépôt de soufre et de travertin, est effective sur la partie occidentale de la rivière Emet. De nouvelles sources ont d'ailleurs été activées à la faveur de tremblements de terre assez récents (GEDIZ, 1970). Bien que de telles sources ne referment pas de teneurs significatives en bore et arsenic, il semble assez clairement établi que de telles sources à B, As et S, et probablement Ca et Sr, ont existé au moment du dépôt de la minéralisation boratée.

La colémanite - $\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)\text{H}_2\text{O}$ - minéral le plus répandu dans le district d'Emet où il constitue 95% de la minéralisation, est présente sous des formes variées : petits amas radiés, cristaux inclus dans l'argile, nodules ovoïdes pouvant atteindre 50 cm de diamètre, ces derniers constituant la forme la plus répandue.

Meyerhofferite et ulexite apparaissent restreintes à la partie nord du bassin. La teruggite n'existe que sporadiquement au sud du bassin, associée à un horizon de couleur blanche constitué de nodules renfermant de très petits sphérules de cannite. Tunellite et veatchite, minerais riches en strontium, montrent un habitus restreint au secteur d'Espey et de Killik. L'hydroboracite résulte du remplacement du Ca^{++} par Mg^{++} avec addition d'eau, réaction qui a pu avoir lieu au début de la diagenèse entre des tufs riches en Mg et des argiles.

D'une façon plus générale, la formation des dépôts semble le résultat d'un lessivage de formations volcaniques d'âge tertiaire, suivi d'un transport par les cours d'eau des éléments B et Na^+ , puis leur mise en dépôt dans les bassins limitrophes. Les sources principales de Ca^{++} et Sr^{++} , par analogie à des conditions de formations actuelles, sont imputables au lessivage par les eaux thermales de formations calcaires sous-jacentes, d'âge tertiaire.

D'un point de vue plus particulier, on peut penser que les dépôts à borates d'Emet sont le résultat des processus suivants :

- formation de zones lacustres sous l'influence d'une activité sismique intense et alimentation des bassins ainsi créés par des sources thermales et des cours d'eau ;
- mise en dépôt dans ces lacs de cendres volcaniques et d'argiles, développement de nodules boratés calciques au sein des sédiments non consolidés lors de périodes d'évaporation intenses. Formation d'ulexite et de tunellite dans la partie septentrionale du bassin, ainsi que de borates arséniés (teruggite) dans la partie méridionale du bassin ;
- enfouissement des nodules boratés calciques dont la croissance se poursuit ;
- réaction chimique entre argiles magnésiennes et colémanite donnant naissance à l'hydroboracite ;
- réaction entre les saumures riches en strontium et la colémanite conduisant au remplacement partiel de cette dernière par la veatchite ;
- mise en solution et reprécipitation de la colémanite autour des nodules déjà minéralisés ;
- soulèvement des dépôts et action de l'érosion entraînant l'altération de la colémanite et son remplacement par la calcite au niveau des affleurements de surface et dans les zones faillées adjacentes.

2.2.2.2 - Gisement de borates de Kirka

Découvert il y a une vingtaine d'années, le gisement de Kirka est situé en Anatolie centrale, à 250 km à l'ouest d'Ankara, dans la province d'Eskisehir. Il est associé à des formations évaporitiques néogènes au sein d'un bassin isolé. Les niveaux boratés sont interstratifiés dans des couches argileuses et marseuses. Les lentilles boratées sont entourées de formations calcaires (fig. 4).

EPAISSEUR (En Mètres)

Fig. 4 - Stratigraphie simplifiée du gisement de Kirka, Turquie.

Les réserves du gisement de Kirka sont estimées à 500 Mt de borax, colémanite, ulexite, tincalconite, tunellite et kurnakovite.

Kirka est le seul gisement turc à renfermer borax, tincalconite, tunellite et kurnakovite.

Le borax ($\text{Na}_2 \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) est le minéral le plus abondant, en particulier dans la partie centrale du gisement, à proximité de la localité de Sarikaya. A ce niveau, le borax pur est généralement transparent ; parfois, il se présente en grains fins, interstratifié dans des argiles de couleur rose pâle, jaune orangé ou grise. La taille des cristaux varie entre 0,1 et 1 cm.

La tincalconite ($\text{Na}_2 \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) apparaît généralement en altération du borax sous forme de cristaux microscopiques.

L'ulexite ($\text{Na Ca B}_5\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) est le seul minéral de borate calco-sodique rencontré dans le dépôt. Elle occupe le plus souvent les parties supérieures et inférieures de la zone à borax où elle se présente en fibres ou en masses. La partie méridionale du gisement contient des nodules minéralisés formés de cristaux orientés de 1 à 5 cm de longueur pouvant constituer des amoncellements de quelques mètres d'épaisseur.

L'inyoïte ($\text{Ca}_2 \text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$) se rencontre principalement dans la partie sud du gisement, au sommet des horizons à colémanite. Il forme des masses finement cristallisées où apparaissent quelques cristaux bien identifiés de 4 à 5 cm de longueur.

La meyerhofferite ($\text{Ca}_2 \text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) est associée aux autres minéraux boratés calciques ; elle forme des cristaux microscopiques résultat de l'altération de l'inyoïte ou plus rarement de l'ulexite.

La colémanite ($\text{Ca}_2 \text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) constitue le minerai boraté calcique le plus abondant. Elle apparaît dans les parties inférieures et supérieures du gisement où elle forme soit des nodules, des géodes de quelques millimètres à 50 cm de diamètre, soit des horizons continus.

L'hydroboracite ($\text{CaMg B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se rencontre en petits nodules blancs associés aux niveaux argileux des secteurs nord et centre du gisement, accompagnant tunellite, colémanite et ulexite.

La kurnakovite ($\text{Mg}_2 \text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) apparaît dans la partie sommitale du dépôt où elle forme des horizons discontinus dans les formations argileuses recouvrant le corps boraté principal. Elle se présente en cristaux incolores, gris à rose, de 1 à 20 cm de longueur.

La tunellite ($\text{Sr B}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) constitue de très petites concentrations dans les dépôts argileux, en association avec l'hydroboracite et l'ulexite.

Le mécanisme de dépôt peut être considéré comme une succession de trois phases :

- une première phase de précipitation faisant intervenir des changements graduels de la composition chimique des eaux ;
- une deuxième phase de nature oscillatoire traduisant des variations rapides des proportions de minéraux accumulés ;
- une troisième phase constituée de phénomènes de recristallisation et d'altération.

3 - UTILISATIONS

Le bore fait partie de notre environnement quotidien : agriculture, art, énergie, habitat, industrie, loisirs, transport, travail.

La chimie traditionnelle a conduit à utiliser le bore dans de nombreuses applications où il intervient le plus souvent comme adjuvant permettant d'améliorer très sensiblement le comportement des matériaux.

Le bore trouve aujourd'hui applications dans les domaines suivants:

- verrerie ;
- optique ;
- céramique ;
- détergents ;
- métallurgie ;
- chimie ;
- industrie pharmaceutique ;
- agriculture ;
- industrie du bâtiment ;
- industrie papetière ;
- industrie automobile ;
- industrie nucléaire ;
- industrie de l'espace.

Le tableau 3 donne, en pourcentage, la répartition des utilisations des borates aux États-Unis entre 1985 et 1990.

	1990	1986	1985
Fibres de verre isolantes	29	38	30
Fibres de verre non textiles	13	14	18
Verres borosilicatés	9	9	9
Détergents	9	6	8
Agriculture	4	5	4
Laine de verre	3	5	8
Peintures. Vernis	3	3	3
Métallurgie	1		2
Perborate de soude		2	2
Autres utilisations	19	18	16
TOTAL	100	100	100

Tabl. 3 - Répartition, en pourcentage, des utilisations des borates aux États-Unis entre 1985 et 1990.

Suivant les zones et les secteurs d'utilisation, les proportions de produits boratés employés sont très variables (échelle de 1 à 10).

Le tableau 4 indique, pour sept secteurs, les teneurs d'éléments boratés intervenant tant en Amérique du Nord qu'en Europe de l'Ouest.

Secteur d'utilisation	Continent/pays	
	Amérique du Nord États-Unis	Europe de l'Ouest
Verrerie	15-20	10
Fibres de verre non textiles	15	< 10
Fibres de verre textiles	10	5
Détergents	5	25
Céramiques/émaux	10	25
Agriculture		
Engrais	5	
Herbicides	2	
Autres utilisations	25	

Tabl. 4 - Données sur les teneurs en produits boratés en fonction des utilisations aux États-Unis et en Europe de l'Ouest.

3.1 - VERRERIE

Le bore apporte une neutralité chimique excellente au verre dans certaines de ses applications telles que : appareillages scientifiques, flacons pour parfums, verrerie médicale, etc. Il présente également la capacité de rendre les verreries culinaires plus résistantes aux chocs thermiques. Il fournit à la laine de verre la souplesse nécessaire qui lui permet d'assurer une isolation performante tant contre le bruit que contre le froid. Il accroît aussi les performances de la fibre de verre, de plus en plus utilisée dans la confection des cannes à pêche, des raquettes de tennis, voire des coques des voiliers modernes.

Le Pyrex, dénomination au départ spécifique, correspond aujourd'hui à un produit utilisé en maints endroits : verrerie de cuisine, de laboratoire, fabrication de bouteilles isolantes. La composition chimique moyenne du Pyrex est la suivante : SiO_2 (81 %), B_2O_3 (12,5 %), Na_2O (4,5 %), Al_2O_3 (2 %).

Au fil des ans, le développement des verres contenant du bore est allé croissant, en particulier au niveau des verres optiques et de ceux résistant bien à la chaleur. Depuis, se sont ajoutées de nouvelles utilisations : verres pharmaceutiques, verres au plomb, fibres de verre pour isolation et renforcement des plastiques, fibres de verre optiques, verres métalliques.

En 1986, le marché de l'oxyde de bore dans les verres était ainsi réparti :

- Laine de verre : 34,4 %
- Fibres de verre renforcées : 32,8 %
- Borosilicates : 31,8 %
- Divers : 1,0 %

Dans ces diverses applications, le minerai doit être exempt de métaux colorants : fer, cobalt, cuivre, nickel, titane, etc. pour entrer directement dans la formulation du produit. La colémanite répond à cet impératif : c'est la raison pour laquelle elle est fort utilisée dans la fabrication des fibres de verre en Europe.

Depuis les années 1950 et jusqu'en 1974, les verriers utilisaient préférentiellement le borax anhydre ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) de préférence en particulier à l'acide borique. Son coût de production était à l'époque relativement bas, tout particulièrement aux États-Unis. L'augmentation du prix du baril de pétrole en 1974, et par voie de conséquence de la facture énergétique, rendit moins attrayant le borax anhydre, produit déshydraté par fusion.

Le borax pentahydraté est importé de Californie vers l'Europe (Rotterdam) tandis que l'acide borique utilisé dans l'industrie du verre sur notre continent est issu de la colémanite turque. Cette dernière subit un traitement soit en France, soit en Espagne, en Italie ou en Grande-Bretagne. La colémanite ici utilisée est de qualité chimique, renfermant des teneurs en fer relativement élevées, la rendant impropre pour un emploi direct dans la fusion du verre.

Pour la fabrication du verre de type Pyrex, produit résistant fort bien à la chaleur, la composition chimique moyenne est de 81 % de SiO_2 , 12,5 % de B_2O_3 , 4,5 % de Na_2O , 2 % d' Al_2O_3 . En conséquence, plusieurs sources de borates peuvent convenir : borax anhydre, borax pentahydraté, borax décahydraté, acide borique.

La fabrication de la laine de verre utilise presque exclusivement du borax pentahydraté. La composition chimique moyenne du produit est la suivante : SiO_2 (64,5 %), Na_2O (16,0 %), CaO (8 %), B_2O_3 (5,0 %), Al_2O_3 (3,5 %), MgO (3,0 %).

La production de fibres de verre renforcées nécessite de faibles teneurs en sodium (maximum : 0,8 %) qui ont de plus en plus tendance à réduire les besoins en borates de sodium. La composition chimique moyenne est la suivante : SiO_2 (55 %), CaO (18,6 %), Al_2O_3 (15 %), B_2O_3 (7,3 %), MgO (3,3 %), Na_2O (0,3 %), K_2O (0,2 %). La colémanite est ici le minéral le mieux adapté.

La production de verres au plastique nécessite des teneurs encore plus faibles en bore, pris ici sous forme de borax ou d'acide borique. En effet, la composition chimique moyenne renferme : SiO_2 (55 %), PbO (32 %), K_2O (7 %), B_2O_3 (2,5 %), Na_2O (2,5 %), Al_2O_3 (1,0 %).

3.2 - OPTIQUE

Le bore offre d'excellentes caractéristiques de translucidité. Les fibres au bore ou au nitrure de bore sont toujours prises en considération, même si les quantités demeurent faibles.

3.3 - RÉFRACTAIRES

Les composés minéraux réfractaires du bore (carbure ou nitrure de bore, borures métalliques) montrent des propriétés remarquables de dureté, de tenue à la traction, de stabilité chimique, de résistance mécanique à très haute température, ainsi qu'un pouvoir isolant exceptionnel.

3.4 - CÉRAMIQUES

En céramiques, le bore a la propriété d'aviver les couleurs, des émaux en particulier, permettant ainsi la réalisation d'effets décoratifs de belle facture.

Il apporte également l'effet de brillance et une bonne capacité de résistance à l'émail rentrant dans la confection des baignoires, de certains carrelages muraux, voire d'appareils domestiques (plaques de cuisson, etc.).

3.5 - POUDRES À LAVER

Dopé par de l'oxygène ajouté en complément, le bore constitue un composant essentiel des poudres à laver. Il donne une excellente blancheur au linge.

L'utilisation d'agents décolorants perboratés et sodés, en lieu et place de produits chlorés, augmente, tant en Europe qu'aux États-Unis. Par ailleurs, le développement d'agents activants du type tétra-acétyl éthylène diamide (TAED) entraînant la possibilité d'utiliser le perborate de sodium lors du lavage à basse température pourrait, à terme, entraîner une augmentation des besoins en ce produit de base.

3.6 - MÉTALLURGIE

Le bore affine les produits en fusion. Il évite également la corrosion des fils d'acier tréfilés. Il est capable de fournir des caractéristiques nouvelles aux aciers spéciaux. L'utilisation d'alliages métalliques amorphes au bore augmente de façon régulière, quoique faible, dans les applications électriques.

3.7 - CHIMIE

En chimie, le bore joue un rôle dans le processus de catalyse. A ce titre, il intervient dans l'élaboration des parfums et dans le processus de fabrication du Nylon.

3.8 - INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE

Le bore trouve utilisation en tant qu'antiseptique dans de multiples spécialités pharmaceutiques. En effet, l'acide borique et le borax entrent dans la formule de composition de nombreux produits d'usage courant tels que : les cosmétiques, les produits d'entretien, les produits hygiéniques et pharmaceutiques.

Au niveau des cosmétiques, ils constituent un élément conservateur et permettent en outre un bon contrôle du pH.

Dans les produits d'hygiène féminine, l'acide borique joue un rôle d'antiseptique doux, tout en assurant un contrôle du pH.

Dans une gamme plus vaste de produits pharmaceutiques, la fonction d'agent désodorisant, voire d'antiseptique est mise en valeur dans la préparation de collyres ou de poudres pour les pieds, par exemple. Ils sont par ailleurs utilisés dans la confection de crèmes de beauté, de crèmes solaires ou de shampooings où leurs fonctions d'agent conservateur et de contrôle du pH sont largement mises à profit.

3.9 - AGRICULTURE

Le bore est indispensable au métabolisme des plantes où il intervient en tant qu'oligo-élément. Dans les cultures, il permet la correction de carences et l'augmentation des rendements. Il agit ainsi très fortement sur les cultures de la betterave sucrière, du colza, de la luzerne et du tournesol. Il est également utilisé en arboriculture où il permet de combattre le liège de la pomme (également appelé chancre papyracé) et dans les exploitations maraîchères.

Le bore et l'acide borique agissent comme fongicides et empêchent à ce titre la formation de moisissures sur les arbres et les agrumes et, d'une façon plus générale, ils interviennent dans la protection des espèces végétales qui constituent nos massifs forestiers. Appliqué, enfin, à forte concentration, le bore constitue un puissant herbicide.

3.10 - INDUSTRIE DU BÂTIMENT

Le bore a la capacité d'ignifuger le bois, le caoutchouc et le plastique. Il permet également aux charpentes de mieux résister aux attaques multiples d'insectes. Il retarde le développement des champignons. L'utilisation de produits boratés dans les procédés de protection des bois, charpentes et plastiques pourrait entraîner aussi une réduction de la toxicité de produits concurrents.

3.11 - PAPETERIE

Le bore, en tant qu'élément caustique, entre dans la composition des liqueurs de pâtes à papier où il évite l'utilisation de la chaux. Il a également une fonction d'agent d'ignifugation dans le papier et les cartons. Il retarde la formation de flammes et inhibe la combustion.

Dans l'industrie des cartons ondulés, le bore trouve application dans la fabrication de colles au niveau desquelles il contrôle tout à la fois la solubilité et la viscosité.

3.12 - INDUSTRIE AUTOMOBILE

Le bore intervient à différents niveaux dans cette industrie : antigels, carrosseries de voitures, fluides hydrauliques, dopage des carburants, etc. Il protège, en outre, les réservoirs d'avions et les moteurs diesel contre la formation de dépôts cryptogamiques.

3.13 - TRAITEMENT DES BOIS

Le bore et l'acide borique interviennent dans le traitement et la protection des bois. Agents de conservation et d'ignifugation, ils jouent un rôle dans la préparation des bois lamellés collés, de panneaux de bois ou de panneaux de particules. Ils assurent, en outre, une bonne protection contre les insectes. Ils empêchent la dégradation des bois de charpentes dues soit aux champignons, soit à certains insectes.

3.14 - INDUSTRIE NUCLÉAIRE

La faculté d'absorption de radiations neutroniques du bore est utilisée dans les centrales nucléaires pour tout à la fois régulariser les réactions et prémunir l'environnement contre les radiations.

3.15 - DÉCAPAGE ET AFFINAGE DES MÉTAUX

Utilisé comme fondant métallique, l'oxyde borique empêche l'oxydation et contrôle la viscosité. Sa capacité à former des mélanges eutectiques le fait intervenir dans l'affinage des métaux ou alliages tels que : bronze et laiton (où il intervient comme fondant permettant l'extraction d'oxydes métalliques), cuivre (fondant permettant l'extraction d'impuretés), métaux précieux (récupération de l'argent, de l'or et du platine).

En soudure, le bore facilite l'enlèvement des impuretés et des oxydes métalliques présents à la surface des métaux. Il protège cette dernière de l'oxydation et permet également un bon étalement de la soudure.

3.16 - INDUSTRIE TEXTILE ET TANNERIE

Le bore et l'acide borique agissent comme ignifugeants des fibres cellulosiques telles que coton, laine, Nylon ou soie.

Agent tout à la fois stabilisant et de charge, l'acide borique trouve application en tant qu'adoucissant pour tissus et contrôleur de pH.

Le borax est un des éléments qui entrent dans la composition du produit nettoyant des tapis où il intervient à un triple titre : support et élément de charge, agent déodorant.

Le borax et l'acide borique sont utilisés comme agents conservateurs dans le tannage du cuir et des peaux lors de la préparation de celles-ci, d'une part, et pendant l'opération de teinture, d'autre part. Dans cette dernière utilisation, ils constituent la matière première contrôlant le pH et agissant comme catalyseur vis-à-vis des intermédiaires organiques de teinture.

3.17 - INDUSTRIE SPATIALE

Le bore intervient dans la confection des tuiles du bouclier thermique de la navette spatiale.

3.18 - AUTRES UTILISATIONS

Sous forme de composés hydrogénés, le bore a des applications dans les domaines suivants promus à un avenir grandissant : agents de synthèse, catalyseurs, agent réducteur sélectif en chimie organique.

Ces mêmes composés permettent la fabrication de molécules nouvelles pour la préparation d'antibiotiques et de séparateurs moléculaires.

Les halogènes de bore sont en outre recherchés en métallurgie, en électronique et dans la confection des fibres optiques.

Les nouveaux alliages du type fer-néodyme-bore pourraient trouver de multiples applications dans l'industrie électromagnétique.

4 - DONNÉES ÉCONOMIQUES

4.1 - PRODUCTION MONDIALE DE BORATES

La production mondiale de concentrés de bore s'établissait en 1991 à 1 300 000 t d'équivalent en oxyde borique. Les États-Unis et la Turquie représentent à eux deux environ 85 % de ce tonnage, les autres principaux producteurs étant l'Argentine, le Chili, le Pérou et la CEI. (tableau 5).

Année	Production mondiale de minerais de bore (t)
1988	2 740 000
1987	2 680 000
1986	2 490 000
1985	2 485 000
1984	2 460 000
1983	2 390 000
1982	2 150 000
1981	2 460 000
1980	2 716 000
1979	2 700 000
1978	3 000 000

E/C : capacité de production mondiale estimée

Tabl. 5 - Production mondiale de minerais de bore entre 1978 et 1988.

La **Turquie** est le premier producteur mondial avec une production de 1 209 877 t de concentrés de bore en 1991. La production de ce pays est entièrement contrôlée par la société étatique ETIBANK. Cette production porte essentiellement sur les minerais suivants : colémanite, tincal et ulexite.

Le tableau 6 (p. 28) fait référence à la production mondiale de minerais de bore entre 1958 et 1989.

Le tableau 7 (p. 28) compare les productions de minerais et de concentrés de bore pour la période 1984 à 1991.

Les exportations de concentrés vers les États-Unis ont connu une très forte hausse (+30 %) tandis que les exportations de produits raffinés demeuraient stables, à l'exception de l'acide borique, pour lequel une chute de 50 % a été enregistrée.

	Minerais de bore (t)	Concentrés de bore (t)
1984	1 399 740	950 134
1985	1 527 040	980 409
1986		
1987		
1988	2 045 041	1 247 601
1989		
1990	2 062 758	1 252 591
1991	1 814 205	1 209 887

Tabl. 6 - Production mondiale de minerais et de concentrés de bore entre 1984 et 1991.

Année	Nombre de sites	Personnel employé	Quantités de minerai produites (t)
1958	392	64 602	59 923
1962	324	60 546	136 449
1965	441	68 844	196 370
1972	608	80 411	622 444
1975	729	92 479	964 215
1981	688	94 189	1 528 477
1982	715	95 888	1 399 172
1983	731	96 170	1 213 455
1984	784	98 253	1 412 720
1985	800	109 688	1 543 240
1986	782	112 947	1 635 600
1987	787	112 947	1 635 600
1988	838	110 463	2 043 628
1989	852	113 975	1 979 044

Tabl. 7 - Turquie : production de minerais de bore entre 1958 et 1989.

Les États-Unis sont le deuxième producteur mondial avec 540 000 t de concentrés d'oxyde borique en 1991, en baisse de 3 à 4 % sur l'année précédente (1990).

Le tableau 8 (p. 29) fournit la production américaine d'oxyde borique entre 1981 et 1991.

U.S. BORAX demeure le plus important producteur. Cette filiale du groupe anglo-saxon RTZ extrait les minerais boratés (tincal, kernite) en carrière à partir de son gisement de Boron et a produit, exprimées en oxyde borique, 467 000 t en 1991, contre 494 000 t en 1990 et 503 000 t en 1989.

La production annuelle dépasse 1 Mt de minerais.

Année	Tonnage (t)
1991	540 000
1990	570 000
1989	560 000
1988	570 000
1987	620 000
1986	600 000
1985	570 000
1984	620 000
1983	560 000
1982	530 000
1981	680 000

Tabl. 8 - Production américaine, exprimée en tonnes, d'oxyde borique entre 1981 et 1991.

Le tincal est utilisé pour la fabrication de produits boratés sodiques : borax anhydre, borax, borax penta- et décahydraté. La kernite est traitée dans une unité de fabrication proche du site d'extraction et permet la production d'acide borique.

U.S.BORAX dispose d'une troisième unité de production sise à Wilmington, Californie où sont élaborés les produits suivants : pentaborates de potassium et d'ammonium.

NORTH AMERICAN CHEMICAL Co. a repris, en décembre 1990, les actifs de la société KERR Mc. GEE CHEMICAL CORP. qui exploite le gisement de Searles Lake d'où sont extraites de nombreuses substances liées à un environnement évaporitique : potasse, carbonate de soude, borates, etc. La société récupère par cristallisation directe le borax déca- ou pentahydraté. L'acide borique est, quant à lui, obtenu à partir d'un procédé d'extraction par solvant.

En Amérique du Sud, trois pays sont producteurs à partir de dépôts situés dans les hauts plateaux des Andes (la carte 3, p. 30, indique la situation des principaux dépôts de borates en Amérique du sud) :

- l'Argentine, avec en particulier la société Boroquimica, qui exploite un gisement de tincal à Tincalaya dans la province de Salar ;
- au Pérou, plusieurs petites compagnies exploitent l'ulexite et produisent de l'acide borique. Ce pays a tout récemment annoncé la mise en production d'acide borique à partir d'une centrale géothermique : la production envisagée s'élève à 20 000 t/an ;
- au Chili, Minero Del Boro et Quiborax sont les principaux producteurs de concentrés d'ulexite et d'acide borique. La production chilienne d'ulexite s'élevait à 14 438 t en 1987, contre 6440 t en 1986 et 4773 t en 1985.

Le Chili a exporté 7545 t d'ulexite en 1991, contre 7700 t en 1990 et 8986 t en 1989.

Source: Siegfried Mueasig, Transactions, V1, Second Symposium on Salt, Northern Ohio Geological Society, Cleveland p.152.

Carte 3 - Situation des dépôts de borates en Amérique du Sud.

D'autres pays à travers le monde exploitent, peu ou prou, des substances boratées. Tel est le cas de :

- la Chine, où la production annuelle est estimée à 27 000 t de concentrés d'oxyde borique ; ce pays exploite de l'ulexite au lac Da Quaidan, de l'hydroboracite dans le nord du pays et des borates magnésiens dans la province de Liaoning ;
- la CEI (Communautés des États Indépendants) dont la production annuelle est estimée dix fois supérieure à celle de la Chine ; la chute de cette production semble probable aujourd'hui. Les informations les plus récentes font état d'une production bien moindre :

40 000 t en 1986, 37 000 t en 1990. Ce pays exportait jusqu'à un passé récent de l'acide boracique vers les États-Unis ;

- **l'Italie** est productrice d'acide borique à partir de fumerolles d'origine volcanique.

Quelques projets de mise en exploitation de dépôts boratés sont annoncés :

- au **Mexique**, où l'association U.S. BORAX et VITRO Corp. a mis en place un pilote de traitement de minerai boratés extraits d'un dépôt situé à proximité de Magdalena, dans l'état de Sonora ;
- en **Yougoslavie**, où des dépôts boratés ont été mis en évidence dans la vallée d'Ibar, en Serbie. L'ouverture d'un site et d'une unité de production d'une capacité annuelle de 5000 t d'acide borique est à l'étude.

4.2 - RÉSERVES MONDIALES DE BORATES

Les réserves mondiales en borates sont estimées à 322 Mt d'équivalent d'acide borique. Elles sont principalement situées en Turquie et aux États-Unis.

En Turquie, les réserves, de l'ordre de plusieurs dizaines de millions de tonnes, se trouvent réparties en de nombreux gîtes. La région de Kirka, avec le gisement du même nom, en constitue le pôle essentiel.

Aux États-Unis, les réserves sont également estimées de l'ordre de plusieurs dizaines de millions de tonnes d'équivalent d'acide borique, si l'on tient compte en particulier du gisement, découvert en 1964 par Congdon et Carrey, situé au sud-est de Barstow, dans le désert de Californie et dont les réserves seraient de l'ordre de 133 Mt de minerai titrant 12 % de colémanite renfermant l'équivalent de 4 à 6 % d'oxyde borique. Un permis a été octroyé en 1978 à DUVAL Corp. qui l'a transmis à MOUNTAIN STATES MINERAL ENTERPRISES : celle-ci a ensuite cédé 80 % de ses parts à CORONA Corp. Plus récemment (1990), cette dernière compagnie a mis sur pied une nouvelle filiale, FORT CADY MINERALS, où CORONA dispose 80 % du capital et MOUNTAIN STATES les 20 % restants, qui aura la charge de développer le gisement.

5 - PRIX

En Europe, les principaux utilisateurs de produits boratés emploient la colémanite ou l'ulexite.

La colémanite titrant 42 % d'oxyde borique est livrée, rendue usine, au prix de 1600 à 2000 F/t, en diminution par rapport aux années précédentes.

Les coûts de production de la colémanite turque sont très bas bien que ce minerai soit vendu 400-500 US\$/t fob ports turcs : cependant, en raison d'une vive concurrence avec l'acide borique, ces prix pourraient encore baisser.

Au Royaume-Uni, US BORAX commercialise l'acide borique granulaire au prix de 602-658 £/t tandis que le borax pentahydraté, granulaire et raffiné, se traite à £ 354-410.

Le tableau 9 et les figures 5 à 8 indiquent, pour quatre produits boratés (acide borique, borax anhydre, borax pentahydraté, borax décahydraté), l'évolution des cours entre 1984 et 1991.

	Borax décahydraté	Borax pentahydraté	Borax anhydre	Acide borique
1991	254	293	786	765
1990	222	254	681	687
1989	236	269	719	725
1988	218	249	664	627
1987	212	242	664	627
1986	206	236	664	627
1985	200	229	644	609
1984	193	222	622	609

Tabl. 9 - Prix, exprimés en US\$ /t, des produits boratés (fob, train, Californie) aux États-Unis entre 1984 et 1991.

Fig. 5 - Évolution du cours du borax décahydraté, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.

Fig. 6 - Évolution du cours du borax pentahydraté, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.

Fig. 7 - Évolution du cours du borax anhydre, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.

Fig. 8 - Évolution du cours de l'acide borique, en US\$/t, fob, entre 1984 et 1991.

6 - UTILISATIONS DES BORATES EN FRANCE

Bien qu'en baisse régulière, les importations françaises de borates portent sur plusieurs dizaines de milliers de tonnes (tabl. 10 et fig. 9).

En France, sont fabriqués à partir de minerais d'importation et commercialisés plusieurs types de produits de base parmi lesquels :

- acide borique (H_3BO_3) ;
- borax décahydraté ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ;
- borax pentahydraté ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) ;
- borax anhydre ($Na_2B_4O_7$).

Notre pays importe essentiellement du borax et de la colémanite. Les usages principaux de ces produits de base concernent pour :

- 50% l'industrie du verre (Pyrex, fibres de verre) ;
- 20% les détergents ;
- 15% la sidérurgie (alliages, catalyse) ;
- 10% l'industrie céramique (émaux) ;
- 5% les engrais et les herbicides.

Certains minerais se trouvent pénalisés soit en fonction de leur composition chimique (teneur en B_2O_3 trop faible, par exemple), soit en raison d'un coût trop élevé du prix du minéral.

	Tonnage	Valeur (MF)
1991	84 619	121 328
1990	46 800,5	88 201
1989	105 904,5	189 541
1988	128 315,8	207 368
1987	159 057	370 351
1986	163 514	389 906
1985	334 169	482 074
1984	180 542	484 943
1983	136 527	349 156
1982	144 128	308 428
1981	164 552	270 877
1980	247 176	255 676
1979	219 410	194 986

Tabl. 10 - Importations françaises de borates entre 1979 et 1991.

Fig. 9 - Importations françaises de borates entre 1979 et 1991.

Selon les utilisations envisagées, les spécifications montrent diverses variations. Ainsi :

- dans l'industrie des fibres de verre textiles, la société SAINT-GOBAIN utilise de façon préférentielle la colémanite ($\text{Ca}_2 \text{B}_6 \text{O}_{11} 5\text{H}_2\text{O}$) qu'elle achète par lots bien homogénéisés d'environ 2000 t. Elle privilégie les minerais présentant les plus fortes teneurs en B_2O_3 (aux alentours de 45 %). Toutefois, la colémanite turque qui montre des variations de teneurs très sensibles (de 30 à 45%) est également utilisée dans les procédés de fabrication de la société dans la mesure où ceux-ci n'induisent pas de contraintes au niveau des teneurs en Al_2O_3 ou Fe_2O_3 . Par contre, des conditions plus strictes existent quant aux teneurs en MgO (< 1,5%) et en SiO_2 (< 5%), ainsi qu'à l'arsenic sous forme d' As_2O_3 (teneur maximale admise de l'ordre de 0,01 %) et à l'ensemble ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) dont la teneur doit être inférieure à 0,7 % ;
- dans la fabrication de produits d'isolation, l'acide borique, la colémanite ou le borax pentahydraté peuvent être utilisés, la seule condition restrictive s'appliquant à la teneur en arsenic ;
- dans la fabrication des fibres de verre, l'acide borique ou la colémanite peuvent être employées, le choix ne correspondant alors qu'au seul critère économique, le prix de l'acide borique étant plus élevé.

Les achats de minerais boratés par le groupe SAINT-GOBAIN sont effectués soit directement par le service achats du groupe, soit par l'intermédiaire de SOGEREM qui après avoir été exploitant dans les années 1970 en Turquie (secteur de Bigadic) dispose toujours d'un bureau d'achat à Istanbul. Pour SAINT-GOBAIN, l'achat auprès de SOGEREM présente l'avantage de mettre à disposition des utilisateurs un produit déjà broyé à partir de ses propres installations de Port-la-Nouvelle.

Pour ce qui concerne les achats de borates de soude sous forme de borax, kernite, tincal ou ulexite, SAINT-GOBAIN s'approvisionne directement auprès de fabricants tels que BORAX FRANÇAIS, via son unité de production installée à Coudekerque, près de Dunkerque. Cette unité de production située sur le territoire français est la deuxième en importance du groupe Borax. Elle a une capacité de production de 100 000 t/an. Elle s'approvisionne en minerais aux États-Unis (Californie). Le minerai est transporté, suivant une fréquence régulière, par minéraliers affrétés par la société. Les produits fabriqués sur notre territoire sont stockés en magasin en conditionnement variés : sacs, super-sacs ou vrac. Ils permettent d'assurer soit directement par chargements complets, soit indirectement par l'intermédiaire d'un réseau dense de distributeurs agréés, la commercialisation des produits élaborés sur notre territoire. L'usine de Coudekerque exporte vers l'Europe environ 80% de sa production.

7 - SPÉCIFICATIONS DES MATÉRIAUX BORATÉS

7.1 - GÉNÉRALITÉS

En fonction des utilisations, la répartition de la quantité de produits boraciques intégrés dans les processus de fabrication varie d'un continent à l'autre et d'une utilisation à l'autre comme l'a montré le tableau 4.

Le perborate de soude ($\text{Na}_2\text{BO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) entre pour 25 à 30 % dans la fabrication des détergents.

Les borates de sodium (borax, kernite, tincalconite) entrent pour 5 à 7 % dans la fabrication des fibres de verre non textiles et pour 20 à 40 % dans les pâtes pour émaux.

La colémanite intervient pour 8 à 9 % dans la formulation des fibres de verre textiles.

L'oxyde borique est intégré dans la fabrication du verre Pyrex à des teneurs variables, allant de 0,5 à 25 %.

7.2 - UTILISATION EN VERRERIE

Dans l'industrie du verre, les substances renfermant du bore les plus utilisées sont la colémanite et l'ulexite pour ce qui concerne les minéraux naturels, l'acide borique, le borax anhydre ou le borax pentahydraté pour les produits chimiques dérivés. Le choix du produit dépend tout à la fois de la formulation souhaitée et du prix de la matière première.

L'utilisation de minerais naturels permet un gain d'énergie par rapport à l'acide borique ; par contre, la présence d'impuretés (As ou Cr) demeure une contrainte. L'acide borique, quant à lui, voire l'oxyde de bore, présentent une très grande pureté chimique et une excellente granularité (particules inférieures à 60 μm).

Les quantités d'oxyde borique utilisées dans le verre de type E tournent autour de 8 %, la teneur minimale admise étant de 6,6 %.

7.3 - UTILISATION DANS LA LAINE DE VERRE

La composition type d'un produit de laine de verre comprend : sable siliceux, carbonate de sodium, sulfate de sodium, calcaire, dolomie, colémanite ou ulexite.

La fabrication de la laine de verre utilise environ 5 % d'oxyde borique. Le borax pentahydraté est généralement employé. Par ailleurs, de moindres quantités de colémanite sont intégrées dans la formulation de base de la laine de verre en remplacement de l'ulexite, moins riche en bore. Ce dernier minerai est cependant utilisé par CORNING aux États-Unis.

7.4 - UTILISATION DANS LES FIBRES DE VERRE

En Europe, la demande en fibres de verre était estimée à 410 000 t en 1990 tandis que la production atteignait 340 000 t en 1987 et 415 000 t en 1989.

Plusieurs types de verre entrent dans la fabrication de ces fibres et utilisent, à des degrés divers de l'oxyde de bore. Le tableau 11 en donne les teneurs.

Oxydes	Verre type E	Verre type C	Verre type D
SiO ₂	53-55	60-65	72-75
Al ₂ O ₃	14-15	3,5-6	—
CaO	17-22	14	—
MgO	1,0	3	<3
Na ₂ O ₃	0,8	10	—
B ₂ O ₃	6-8	5	<23
Fe ₂ O ₃	0,3	0,5	—
TiO ₂	0,5	—	—

Tabl. 11 - Composition des fibres de verre renfermant de l'oxyde borique.

Le verre de type E, le plus largement répandu, constitue actuellement et de par sa composition le type standard de verre renforcé. Son prix varie entre 10 et 20 F/kg.

Le type de verre C vient combler un des désavantages du verre de type E, très sensible à l'attaque des acides minéraux, même dilués. Son prix est généralement inférieur d'environ 10 % au précédent.

7.5 - UTILISATION DANS LES GLAÇURES

Les matières premières pour glaçures peuvent être divisée en trois groupes :

- celles qui fournissent Al₂O₃ ;
- celles qui apportent B₂O₃ et SiO₂ ;
- celles enfin qui fournissent les oxydes basiques qui par fusion avec B₂O₃ et SiO₂ donnent des substances vitreuses renfermant des borates et des silicates complexes. Les oxydes basiques les plus couramment utilisés sont les oxydes alcalins K₂O et Na₂O. Les sources d'approvisionnement les plus importantes de ce dernier sont en particulier le borax anhydre (B₄O₇ Na₂) et le borax décahydraté (B₄O₇ Na₂, 10H₂O). Ces oxydes sont solubles : ils doivent être en conséquence frittés afin de les rendre insolubles.

Le borax est le composé boré le plus utilisé dans la composition des glaçures.

Les composés renfermant du bore qui fournissent de l'oxyde borique dans la préparation des glaçures sont essentiellement au nombre de trois :

- l'acide borique BO_3H_3 qui contient 56,3 % d'oxyde borique ;
- le borax anhydre ($\text{B}_4\text{O}_7 \text{Na}_2$) renfermant 69,2 % d'oxyde borique ;
- le borax décahydraté ($\text{B}_4\text{O}_7 \text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$) contenant 36,5 % d'oxyde borique.

L'acide borique est préféré dans cette utilisation tout particulièrement lorsque l'on recherche à accroître la quantité d'acide borique sans augmenter la teneur en Na_2O .

Le borax anhydre est préféré au borax décahydraté par les fabricants de produits frittés en raison de la teneur plus élevée de ce dernier en eau et d'une plus basse température de fusion du premier (740 °C)

Les tableaux 12 et 13 indiquent quelques compositions de glaçures.

	Bone China - Gloss	Earthenware - Gloss	Once-fired Earthenware - Gloss	Twice-fired Porous Wall Tile - Gloss
Peak firing temp. °C	1150	1100	1150	1030
SiO_3	52	49	69	58
Al_2O_3	6	8	3	6
PbO	19	22	3	-
Na_2O	5	1	4	6
K_2O	1	-	2	2
CaO	8	7	6	4
MgO	-	1	2	1
BaO	-	-	2	-
Li_2O	-	2	-	-
ZnO	-	-	1	2
B_2O_3	9	10	8	12
ZrO_2	-	-	-	9

Tabl. 12 - Composition type de glaçures.

	Once-fired Porous Wall Tile - Gloss	Once-fired Porous Wall Tile - Matt	Once-fired Vitreous Floor Tile - Gloss	Once-fired Vitreous Floor Tile - Matt
Peak firing temp. °C	1100	1100	1180	1180
SiO ₃	52	43	51	40
Al ₂ O ₃	7	5	11	17
PbO	-	6	5	8
Na ₂ O	1	2	3	2
K ₂ O	4	1	11	-
CaO	10	21	10	12
MgO	3	-	-	-
BaO	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-
ZnO	10	2	3	-
B ₂ O ₃	8	7	5	12
ZrO ₂	5	13	12	9

Tabl. 13 - Composition type de glaçures.

8 - MÉTHODES D'EXPLOITATION ET DE TRAITEMENT DES BORATES

8.1 - EXPLOITATION

Les plus importantes exploitations de gisements de borates, aux États-Unis comme en Turquie, se font à ciel ouvert.

A Boron, en Californie, l'exploitation a commencé en souterrain en 1927. Elle se poursuit depuis 1956 et jusqu'à aujourd'hui en carrière où évoluent de puissantes chargeuses à godets qui déversent leur chargement dans d'énormes camions de chantier, lesquels transfèrent le minerai sur l'unité de traitement adjacente.

A Kirka, en Turquie, l'exploitation se fait également à ciel ouvert, par abattage du minerai à l'explosif, puis chargement de celui-ci à la pelle dans des camions benne.

8.2 - TRAITEMENT

Aux États-Unis, 75 à 80 % de la production provient de minerais du type kernite ou tincal, le reliquat étant attribué à l'exploitation de saumures de Searles Lake. Sur ce dernier site sont récupérés de nombreux produits valorisables, dont le borax, comme le montre la figure 10 (p. 43).

A Boron, le minerai de tincal, mélangé à de la kernite, est extrait en carrière, puis broyé. Pratiquement porté à l'ébullition, le tétraborate de soude est dissous en une liqueur boratée. La gangue siliceuse est récupérée au travers d'une série d'épaississeurs. Le tétraborate de soude est alors cristallisé, tout comme le borax pentahydraté ou décahydraté, puis isolé par centrifugation. Les produits obtenus sont ensuite séchés dans des fours tournants. Une partie se trouve ainsi transformée en borax anhydre, en acide borique et en oxyde borique. La figure 11 (p. 44) indique de manière très schématique le procédé de fabrication du borax à Boron.

La figure 12 (p. 45) porte indication du procédé de traitement de la kernérite.

L'énergie nécessaire à la production de borax à partir de minerais renfermant des borates nécessite environ 8,57 MkJ par tonne d'acide borique. La quantité nécessaire pour un minerai de type Searles Lake est légèrement inférieure, de l'ordre de 7,69 MkJ par tonne d'acide borique.

Source: Kerr-McGee Chemical Corp.

Fig. 10 - Cycle de traitement du borax à Searles Lake.

Fig. 11 - Schéma du procédé de traitement du minerai de tincal à Boron.

Fig. 12 - Schéma du procédé de traitement de la kernérite.

9 - BIBLIOGRAPHIE

- ABSALOM (1979) - Boron. U.S.DEPT.INTER. BUR. MINES, MINER. COMMOD. PROF. U.S.A., 16 p.
- ANONYME (1970) - Borates : an expansion of production essential. INDUSTRIAL MINERALS, n° 34, juillet 1970, p. 29-35.
- ANONYME (1977) - Etibank as a boron producer. INDUSTRIAL MINERALS, n° 123, décembre 1977, p. 51-53.
- ARISTARAIN L.F., HURLBUT C.S. (1972) - Boron minerals and deposits. THE MINERALOGICAL RECORD, t. 3., n° 4, juillet-août 1972, p. 165-172.
- ATAMAN G., BAYSAR O. (1978) - Clay mineralogy of turkish borate deposits. CHEMICAL GEOLOGY, vol. 22, p. 233-247.
- BENKER G., PARIS J., POUILLE A. (1968) - Le bore et ses composés. ANNALES DES MINES, octobre 1968, p. 49-64.
- BROWN W.W., JONES K.D. (1971) - Borate deposits of Turkey. In "Geology and history of Turkey". PET. EXPLO. SOC. LIBYA, CAMPBELL A.S., Ed., p. 483-492.
- GALE H.S. (1914) - Salines in the Owens, Searles and Panamint basins, Southeastern California. U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Bull. 580 L, p. 251-323.
- GARRETT D.E. (1960) - Borax processing at Searles lake. Part II. INDUSTRIAL MINERALS AND ROCKS. 3rd Ed. J.L. GILLSON, Ed., AIME, New-York, p. 119-122.
- GORDON V. (1989) - Moving the mine. Quarter of a century on. INDUSTRIAL MINERALS, n° 257, février 1989, p. 63.
- HARBEN P.W., DICKSON E.M. (1984) - An overview of the economics and market outlook for borates. INDUSTRIAL MINERALS, n° 205, octobre 1984, p. 19-29.
- HARRIES-REES K. (1992) - Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. INDUSTRIAL MINERALS, n° 290, novembre 1992, p. 37-49.
- HELVACI C., FIRMAN R.J. (1976) - Geological setting and mineralogy of Emet borate deposit, Turkey. TRANS. INST. MING. METAL., Série B, p. B142-B152.
- HURLBUT C.S., ARISTARAIN L.F., ERD R.C. (1973) - Kernite from Tincalayú, Salta, Argentina. AMERICAN MINERALOGIST. vol. 58, n° 3-4, mars-avril 1973, p. 308-313.
- INAN K. (1972) - New borate districts, Eskisehir, Kirka Province, Turkey. TRANS. I.M.M., Série B, t. 81, n° 789, p. B163-B165.

INAN K., DUNHAM A.C., ESSON J. (1973) - Mineralogy, chemistry and origin of Kirka borate deposit, Eskisehir province, Turkey. TRANS. I.M.M., Série B, août 1973, p. B114-B123.

LYDAY Ph. A. (1988) - Boron. U.S. DEPT. INTER. BUR. MINES. MINERAL YEARBOOK, vol. I, p. 177-188.

LYDAY Ph. A. (1992) - History of boron production and processing. INDUSTRIAL MINERALS, n° 303, décembre 1992, p. 19-37.

MUESSIG S. (1959) - Primary borates in playa deposits : minerals of high hydration. ECONOMIC GEOLOGY, vol. 54, p. 495-501.

MURDOCK Th.G. (1958) - The boron industry in Turkey. MINERAL TRADE NOTES, Suppl. n° 53, t. 46, mai 1958, p. 1-47.

NORMAN J. (1990) - Boron. MINING ENGINEERING, vol. 42, n° 6, juin 1990, p. 556-558.

PATRICK M.C. (1988) - Borates in the european glass industry. INDUSTRIAL MINERALS, n° 249, juin 1988, p. 50-61.

SMITH P.R. (1980) - Production of colemanite at American Borate Corp's plant near Lathorp Wells, Nevada. MINING ENGINEERING, vol. 32, n° 2, février 1980, p. 199-204.

SPRAGUE R.W. (1992) - Boron. METALS AND MINERALS ANNUAL REVIEW, p. 106-107.

THOMPSON R. (1978) - Industrial applications of borates. 3rd Industrial Minerals Internat. Congress, Paris, 7 p.

VANDIERE (de) B. (1988) - Reinforcement fibreglass. New markets trends. INDUSTRIAL MINERALS, n° 245, février 1988, p. 52-53.

Ont été également consultés les rapports annuels d'ETIBANK et de RTZ.