

BULLETIN MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON

FONDEE EN 1822

RECONNUE D'UTILITE PUBLIQUE PAR DECRET DU 9 AOUT 1937
des SOCIETES BOTANIQUE DE LYON, D'ANTHROPOLOGIE ET DE BIOLOGIE DE LYON
REUNIES

et de leurs GROUPES REGIONAUX : ROANNE, VALENCE, etc

Siège social : 33, rue Bossuet, Lyon (6^e)

Secrétaire général : M. P. CARIÉ, 51, chemin de Chavril, 69 - Sainte-Foy-lès-Lyon

ABONNEMENT ANNUEL : France et Union 14 F — C.C.P. Lyon 101-98
Etranger 15 F
Scolaires, Lycéens ... Réduction de 50 %

Frais d'inscription : plaque adresse, carte de membre : 1,50 F en sus

N.B. — Les virements à notre C.C.P. Lyon 101-98 doivent être rédigés
au nom de la **SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON**

Pour tout changement d'adresse, prière de nous faire parvenir
la dernière bande et la somme de 1,50 F. (Timbres acceptés).

leurs basses températures (1 à 6° C). Est à signaler la présence de *Drusus spelaeus* (Ulm.), — deuxième capture pour l'espèce — et de *Stenophylax mucronatus* McL (partie nord de son extension géographique).

Les captures et comptages ont été standardisés en 1964 dans la grotte du Crochet, de manière à mettre en évidence le calendrier et les variations saisonnières de la population, de mai à octobre. Les deux espèces dominantes se relaient : *St. permistus* a son maximum en mai-juin, et *M. nycterobia* de fin juin à début août.

IV) RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOURNAUD (M.), CASOLI-MEIN (M.T.), COLLARDEAU (C.), 1961. — Présence de *Micropterna testacea* (Gmel.) (*Trichoptera*) dans la région lyonnaise. *Bull. mens. Soc. Linn. Lyon*, 30, 26-29.
- BOURNAUD (M.), 1969. — Observations biologiques sur les Trichoptères cavernicoles. *Int. J. Speleol.*, sous presse.
- BOUVET (Y.), GINET (R.). 1969. — Données biogéographiques et biologiques sur le « groupe de *Stenophylax* » cavernicoles en France. *Spelunca, Mém., Actes VIII^e Congr. Nat. Draguignan*, sous presse.
- FROCHOT (B.), FOTIUS-JABOULET (M.C.), 1964. — Révision de *Stenophylax mucronatus* McL. avec description de la femelle adulte et de la larve (*Trichoptera, Limnophilidae*). *Trav. Lab. Zool. Stat. Aquic. Grimaldi, Dijon*, 57, 1-28.
- GINET (R.), 1961. — Faune cavernicole du Jura méridional et des chaînes subalpines dauphinoises. II. Contribution à la connaissance des Invertébrés. *Ann. Spéleol.*, 16, n° 3, 303-325.
- GINET (R.), 1965. — Une « Réserve biologique souterraine » : la grotte de Hautecourt (Ain, France). *Spelunca, Bull.*, n° 1, 6-14.
- SCHMID (F.), 1957. — Les genres *Stenophylax* Kol., *Micropterna* St. et *Mesophylax* McL (*Trichoptères, Limnophilides*). *Trab. Mus. Zool. Barcelona, N. S. Zool.*, 2, 3-51.
- TISSERANT (J.), 1963. — Contribution à l'inventaire des cavités de la Chartreuse septentrionale. *Ann. Spéleol.*, 18, n° 2, 201-214.
- ULMER (G.), 1920. — Trichopteren und Ephemeropteren aus Höhlen. *Dt. Ent. Z.*, 4, 303-309.

LA FLUORINE MINÉRALOGIE — GISEMENTS APPLICATIONS INDUSTRIELLES — ASPECT ECONOMIQUE

par A. CHERMETTE.

I. MINÉRALOGIE.

La fluorine est une substance pierreuse, d'éclat vitreux, remarquable par l'intensité et l'extrême variété de ses colorations. Son nom vient du latin « fluo », je coule, en raison de sa fusibilité et par allusion à son emploi comme fondant.

Les anciens minéralogistes l'appelaient chaux fluatée, fluatée de chaux, spath vitreux, spath fusible. Le terme de spath-fluor communément employé aujourd'hui (fluorspar anglais, flussspat allemand, espato fluor espagnol) désigne plutôt un produit du commerce contenant une proportion variable de fluorine, ce dernier terme étant plus spécialement réservé au produit naturel. Les anglo-saxons emploient universellement le terme de fluorite pour désigner le minerai.

La fluorine cristallise dans le système cubique. Le cube, qui est en général normalement développé, a parfois ses sommets et ses arêtes tronqués par des facettes appartenant à d'autres formes du système

(octaèdre, dodécaèdre). Les faces du cube présentent souvent des stries parallèles aux arêtes figurant des pyramides quadrangulaires très surbaissées. L'octaèdre est plus rare comme forme simple, il peut être aussi modifié de la même manière que le cube.

Il n'est pas rare de trouver des cristaux à structure polysynthétique composés de petits cubes formant par leur empilement des édifices cubiques ou octaédriques qui rappellent les célèbres figures de décroissement d'Hauy.

Les cubes de fluorine peuvent atteindre des dimensions tout à fait remarquables. Parmi les plus gros connus on peut citer un groupe provenant de Peyrebrune (Tarn) exposé dans la Galerie de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle à Paris dont les cristaux mesurent individuellement 50 cm d'arête.

Les cristaux de fluorine sont fréquemment mâclés par pénétration de deux cubes ayant en commun une diagonale autour de laquelle l'un d'eux aurait tourné de 60°.

Les plus beaux cristaux viennent du Cumberland, de Saxe, de l'Illinois, on en rencontre aussi de remarquables dans les gisements français du Massif Central.

La fluorine est très facilement clivable suivant les faces de l'octaèdre. La cassure difficile à obtenir en raison de l'extrême facilité de clivage est conchoïdale.

La fluorine représente le 4^e terme de l'échelle de dureté de Mohs, elle raye donc la calcite mais est rayée par l'apatite et à fortiori par l'acier et par le quartz.

La densité est de 3,180, le point de fusion de 1360°.

La fluorine se rencontre habituellement en masses cristallines d'éclat vitreux souvent clivables et en masses fibrolamellaires à structure concrétionnée. On trouve beaucoup plus rarement des variétés finement grenues.

Il existe peu de minéraux offrant une gamme aussi complète de coloration. Les variétés vertes et violettes sont les plus courantes, on rencontre aussi des fluorines jaunes, bleues, grises, noires, incolores ; le rose est fort rare et le rouge franc pratiquement encore jamais rencontré. Il n'est pas rare de trouver une juxtaposition de teintes sur un même fragment, même de volume très réduit. Les sections de cristaux montrent souvent des bandes diversement colorées.

Ces couleurs vives et agréables semblent rivaliser avec celles des gemmes d'où les noms de fausse émeraude, fausse topaze, fausse aigue-marine donnés par les anciens aux variétés les plus limpides et les plus richement colorées.

L'origine de la coloration de la fluorine a donné lieu à bien des controverses. Les travaux les plus récents tendraient à montrer que la coloration serait due à la présence de traces d'éléments rares (yttrium, europium) dans le réseau cristallin de la fluorine.

La poussière de la fluorine est blanche à l'exception de certaines variétés très foncées dont la poudre est grisâtre ou brunâtre.

La fluorine devient phosphorescente après avoir été chauffée légèrement. On a donné le nom de chlorophane aux variétés qui prennent alors une teinte verte.

Beaucoup de fluorines sont intensément fluorescentes sous l'effet de la lumière ultraviolette dans les tonalités du bleu ou du violet, bien plus rarement du jaune ou du rouge. Le terme de fluorescence est même dérivé du nom de la fluorine en raison de l'intensité avec laquelle cette dernière manifeste cette propriété.

La fluorine décrépite sous l'effet d'un chauffage prolongé.

Certaines variétés sont très faiblement biréfringentes. Les cristaux transparents de fluorine ont un indice de réfraction très bas et offrent une très grande perméabilité aux rayons ultraviolets.

Un autre caractère optique consiste en une espèce de dichroïsme que montrent certains cristaux (Cumberland) qui verts par transparence prennent une belle teinte d'un bleu violet par réflexion.

La fluorine est un fluorure naturel de calcium CaF_2 contenant :

— Fluor : 48,7.

— Calcium : 51,3.

Certaines variétés, d'une teinte violet foncé ou même noire de jais, rencontrées dans les gîtes d'uranium (fluorine « antozonite » ou « antozonaire »), dégagent sous le choc du marteau et même par simple frottement, une odeur pénétrante d'ozone. On explique la formation d'ozone par le fait que le rayonnement émis par les minéraux radioactifs détruirait le réseau dans la molécule du fluorure de calcium. De cette destruction serait issu un sous-oxyde de fluor ayant le pouvoir d'ozoniser l'oxygène de l'air.

Il existe également des fluorines répandant sous le choc une forte odeur bitumineuse (fluorine fétide) qui serait due au dégagement d'inclusions d'hydrocarbures ou de matières organiques.

La fluorine est très légèrement soluble dans l'eau pure (0,016 g par litre à 18°) mais beaucoup plus dans l'eau chargée de carbonates alcalins. Elle a pu être transformée par un tel processus en quartz, les pseudomorphoses de la fluorine en quartz étant assez fréquentes dans la nature.

La fluorine est attaquée par l'acide sulfurique avec dégagement de vapeurs d'acide fluorhydrique, elle est légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

II. GISEMENTS

La fluorine est très répandue dans la nature où elle représente une très large diffusion dans les formations géologiques les plus variées, mais les concentrations exceptionnelles que représentent les gisements sont surtout de deux sortes :

- gîtes filoniens,
- gîtes stratiformes.

A l'exception de certaines roches éruptives sodiques (syénites néphéliniques) dont elle peut être un élément essentiel, la fluorine se rencontre tout à fait exceptionnellement comme élément normal de roches éruptives ou métamorphiques. Elle constitue en général au contraire dans ces dernières le remplissage de fentes dont le mode de formation peut être assimilé à celui des filons. La fluorine est en effet un minéral essentiellement filonien très commun dans les filons hydrothermaux formés à faible profondeur et à relativement basse température (filons épithermaux).

Indépendamment des filons, la fluorine se rencontre dans des gîtes d'imprégnation ou de remplacement inclus généralement dans des formations sédimentaires où elle peut constituer des amas stratiformes de grandes dimensions, qui résultent du remplacement plus ou moins complet de divers matériaux par de la fluorine sous l'influence de solutions fluorées de diverses origines.

Dans ces divers types de gisement la fluorine est généralement associée à d'autres éléments lithophiles (quartz, barytine, calcite, plus rarement célestite, whithérite) et très souvent aussi aux sulfures métalliques (pyrite, galène, blende, chalcoppyrite, sulfures complexes).

L'association du fluor avec le plomb et le zinc est très commune, celle avec le cuivre est également assez fréquente, beaucoup plus rares sont celles avec l'antimoine et le mercure. La fluorine est classiquement présente dans les gîtes d'étain où elle accompagne d'autres minéraux fluorés (topaze, tourmaline, lépidolite, apatite), elle peut aussi se rencontrer en compagnie de minerais de fer (sidérose, limonite, hématite).

On a même signalé de la fluorine parfois en abondance dans les dépôts de sources thermales comme à Plombières dans les Vosges où DAUBRÉE a cité la présence de la fluorine parmi les minéraux néogènes déposés par la source dans les cavités d'un béton romain. Les eaux minérales en contiennent en effet des proportions variables (10 à 15 mg/l à Plombières, 4 à 5 mg/l à Vichy).

Les filons sont généralement plus riches en fluorine mais d'extension moindre que les gîtes stratoïdes qui concernent la plupart du temps de gros volumes mais à plus faible teneur.

Le type filonien est bien développé dans les parties bordières des bâtisses tectoniques anciennes et singulièrement en bordure des massifs hercyniens ouest-européens (Massif Central français). Le type stratiforme est bien représenté dans des séries sédimentaires d'âges variés : schistes cambro-siluriens des Pyrénées (France), calcaires mississippiens (Dinantien) de l'Illinois (Etats-Unis), dolomies (Trias) du Transvaal et calcaires crétacés du Nord et du Moyen-Mexique.

EUROPE — Les gîtes fluorés sont nombreux en Europe Occidentale où ils se rencontrent surtout dans les massifs hercyniens. En France, ils sont particulièrement développés dans le Massif Central (Morvan, Auvergne, Limousin, Albigeois) et sur le littoral méditerranéen (Maures, Estérel). Il en existe également dans les Pyrénées, les Alpes et les Vosges.

Les gisements français appartiennent surtout au type filonien. Ils se trouvent dans des formations métamorphiques (gneiss, micaschistes) et plus rarement granitiques. Leur disposition paraît bien liée aux structures hercyniennes et l'on a remarqué depuis longtemps une localisation préférentielle des filons fluorés en bordure de bassins houillers faillés. A cet égard, la répartition de bon nombre d'entre eux le long du grand sillon houiller qui partage le Massif Central depuis Moulins au Nord jusqu'à Carmaux au Sud, est particulièrement frappante. Des dispositifs analogues se retrouvent du reste dans la moitié Est du Massif Central (Autun, Langeac) et dans le massif côtier de l'Estérel).

La fluorine est l'élément très largement dominant du remplissage des cassures, il s'y ajoute un pourcentage éminemment variable de

silice, moins souvent de barytine, les sulfures ne jouant la plupart du temps qu'un rôle très subordonné, d'où le nom de filons « essentiellement fluorés » donné par A. LACROIX à cette catégorie particulière de gîtes. Les sulfures les plus courants sont la pyrite, la galène, la blende, la chalcoppyrite, plus rares sont les sulfures complexes (bournonite, cuivres gris).

Les sulfures n'acquièrent une importance économique que dans le Massif des Maures et dans les Alpes.

Il y a lieu de signaler aussi la variante uranifère des filons fluorés dans lesquels la fluorine est associée aux minerais d'uranium (Morvan, Limousin).

La répartition des éléments principaux de la minéralisation (fluorine, silice, barytine) varie avec la hauteur. Le pourcentage en fluorine a tendance à diminuer avec l'approfondissement des gîtes au profit de la silice et la barytine, lorsqu'elle existe est surtout abondante aux affleurements.

En fonction de la profondeur atteinte par l'érosion, cette notion de zonalité verticale se vérifie en de nombreux points (Auvergne, Morvan) où l'on constate que la barytine disparaît assez vite alors que la silice devient l'élément prédominant en profondeur.

Les filons fluorés peuvent avoir plusieurs centaines de mètres d'allongement et plus de deux cents mètres d'extension verticale. La puissance est fort variable, elle est en moyenne de 1 à 2 m mais peut atteindre des valeurs exceptionnelles (jusqu'à 18 m dans le secteur de Langeac).

Les minerais filoniens français sont dans l'ensemble à teneur relativement élevée en fluorine (de l'ordre de 60 %). Certains filons (Le Beix, La Charbonnière) fournissent même des minerais à 90 et jusqu'à 95 % de CaF_2 . Les teneurs en sulfures (galène) atteignent 3 à 5 % dans les Maures et dans les Alpes.

On peut citer dans le Massif Central les filons les plus anciennement connus de Voltennes (Saône-et-Loire), de Langeac (Haute-Loire), du Beix (Puy-de-Dôme), ceux plus récemment mis en valeur du secteur d'Alban (Tarn), de La Charbonnière (Haute-Vienne) et de Maine (Saône-et-Loire) — sur la côte méditerranéenne, ceux de Font-Santé et de Pic-Martin (Var) — dans les Alpes ceux du Rocheray (Savoie), celui de Rupt-sur-Moselle dans les Vosges et enfin celui de Foisches près de Givet dans les Ardennes, pratiquement épuisé aujourd'hui.

Pendant longtemps (1880-1955) seuls les filons de fluorine ont été connus en France et ce n'est que tout récemment que des gîtes d'un autre type ont été identifiés d'abord dans les Pyrénées.

Il s'agit de gîtes stratiformes interstratifiés dans les carbonates de fer exploités pendant longtemps sur les contreforts Nord-Ouest du massif pyrénéen du Canigou (Pyrénées-Orientales). Ce sont de gros amas inclus dans une série schisto-calcaire d'âge cambro-silurien.

Le minerai est un mélange finement grenu de fluorine et de silice salies par des oxydes de fer. La fluorine a un aspect tellement inhabituel qu'elle a été prise pendant longtemps pour du quartz ferrugineux à tel point que les travaux d'exploitation des minerais de fer ont tra-

versé pendant près d'un siècle de gros amas fluorés sans que leur véritable nature ait été décelée.

Le gîte dit de l'Escaro comporte un certain nombre de grosses lentilles dont la principale mesure 250 m de longueur sur 50 m de hauteur et 35 m de traversée horizontale.

Un nouveau type de gîte de fluorine a été par ailleurs mis en évidence sur la bordure Nord du Morvan. Ce type métallogénique inédit se localise dans divers niveaux silicifiés du biseau des formations liasiques et infra-liasiques transgressives sur le socle granitique du Morvan. Les concentrations fluorées apparaissent dans un horizon calcarodolomitique de la base du biseau.

La minéralisation comporte fluorine, barytine, calcédoine, silice, dolomie et calcite avec un peu de galène et de blende. Les minerais ont subi de nombreuses remises en mouvement. Les couches minéralisées sont subhorizontales avec une épaisseur de l'ordre de 4 m sous un faible recouvrement. Les teneurs sont de l'ordre de 35 % de fluorine avec 10 à 15 % de barytine. Les gîtes sont entaillés par les vallées de la Cure et du Cousin aux environs d'Avallon (Yonne).

Hors de France, des formations très comparables aux filons essentiellement fluorés du Massif Central sont connues en Bavière (Oberpfalz) où il existe dans le secteur de Nabburg à l'Est de Nuremberg un faisceau très important de filons fluorés dans un massif de granite en bordure d'un bassin permien. Il en est encore de même dans la Forêt Noire.

En Allemagne de l'Est, des gîtes filoniens fluorés se rencontrent dans les montagnes du Harz, en Saxe et en Thuringe.

En Italie du Nord, des filons de fluorine avec sulfures existent en Lombardie dans le Valle Trompia, au Nord de Brescia (Torgola) et d'autres dans le Trentin (secteur de Bolzano).

Les gîtes italiens économiquement les plus importants se situent en Sardaigne où, dans l'arrière-pays de Cagliari, des filons de nature barytique et plumbeuse se développent sur plus de 1 km avec des puissances pouvant atteindre 15 m.

L'Espagne est bien pourvue en fluorine. Des gîtes filoniens et des gîtes de remplacement se rencontrent sur la côte atlantique dans la province des Asturies et près de la côte méditerranéenne dans la province de Gerona (mine Osor) au Nord de Barcelone. Des gisements très importants dans lesquels la fluorine est associée au plomb existent dans le Sud du pays dans le secteur d'Almeria (Sierra de Berja).

En Grande-Bretagne, des ressources considérables en fluorine se concentrent aux environs de Sheffield (Derbyshire) dans un large champ filonien barytique et plumbeux (Glebe Mine) inclus dans des calcaires carbonifères. D'autres filons également plumbeux existent dans le Nord du pays (Durham).

La Suisse compte un gîte filonien où la fluorine est associée au plomb, près du village de Sembrancher (Valais), dans la vallée de la Dranse, sur la route du Grand Saint-Bernard, à une dizaine de kilomètres en amont de Martigny. Les minéralogistes retiendront l'existence en Suisse également de beaux octaèdres de fluorine rose très recherchés dans les fentes alpines (Massif de Saint-Gothard).

AMÉRIQUE — Aux Etats-Unis, le district fluoré classique de l'Illinois-Kentucky, à cheval sur la rivière Ohio, comprend à la fois des gîtes filoniens et des gîtes stratiformes. Ces derniers sont surtout développés dans le secteur de Cave in Rock (Illinois). Les corps minéralisés sont interstratifiés dans une série gréso-calcaire d'âge carbonifère (Mississipien). Ils résultent d'un remplacement plus ou moins complet de matériaux calcaires par de la fluorine. Un des plus importants (Mine Number One) a une puissance moyenne de 3 m avec une teneur de 30 % de CaF_2 et 5 % de blende.

Des filons quartzo-fluorés très développés sont connus dans le Nord de l'Etat du Colorado (Northgate). Il en existe d'autres dans le Montana, l'Utah, le Nevada et le New Mexico.

Au Canada, un système excessivement important de filons du type « essentiellement fluorés » se trouve inclus dans un batholite de granite, dans la presqu'île de Burin, sur la côte Sud de l'île de Terre-Neuve, à proximité du petit port de Saint-Lawrence.

La puissance des filons peut atteindre des valeurs tout à fait exceptionnelles (22 m) et l'extension verticale de la minéralisation fluorée dépasse 300 m. Certains filons présentent la particularité de plonger dans la mer.

Des gisements moindres se rencontrent dans l'île de Cap Breton (Nouvelle-Ecosse), en Colombie Britannique et dans l'Ontario.

Les gîtes américains les plus importants se trouvent au Mexique. Ils sont de 2 sortes :

- gîtes de remplacement,
- gîtes filoniens.

Les uns et les autres s'observent dans des formations sédimentaires récentes (calcaire crétacé) et semblent en relation étroite d'origine avec des épanchements de roches volcaniques (rhyolite) d'âge tertiaire.

Les gîtes stratiformes de fluorine se présentent eux-mêmes au Mexique sous 2 aspects :

- amas de grandes dimensions en forme de cheminée ou « pipe »,
- dépôts subhorizontaux appelés « mantos ».

Les gîtes de type « manto » développés parallèlement aux assises du calcaire, présentent en coupe une section en forme de fond de bateau, leurs dimensions sont très variables.

La teneur des minerais de remplacement est généralement très élevée (65 à 70 % de CaF_2). L'impureté majeure est la calcite, la silice est plus rare, barytine et sulfures étant pratiquement absents. On note très localement la présence de strontium (célestite) et très exceptionnellement de béryllium sous forme de bertrandite (hydrosilicate).

La fluorine présente un aspect tout à fait inusité par rapport aux minerais européens, étant souvent finement grenue, de teinte grisâtre ou brunâtre. Elle est habituellement fétide, dégageant sous le choc une forte odeur d'hydrocarbures, due à des inclusions bitumineuses dans le calcaire environnant.

Les gîtes filoniens sont moins riches que les précédents, les impuretés habituelles (calcite et silice) ont tendance à se substituer à la fluorine en profondeur. Les sulfures sont abondants dans certains secteurs.

Les gisements les plus importants du Mexique se rencontrent d'une part dans le Nord (Etats de Coahuila et de Chihuahua) et, d'autre part, dans le Centre du pays (Etat de San Luis Potosi).

Les gîtes de type « manto » sont très développés dans le secteur de Muzquiz en bordure du Texas (district de Buenavista-Encantada). Ils sont très irréguliers, ne dépassant guère individuellement 100 m de longueur sur 30 m de largeur avec une puissance d'ordre métrique, mais ils sont excessivement nombreux et le minerai est de teneur élevée (70 %).

Les gîtes en forme de cheminée acquièrent un développement exceptionnel dans les secteurs de Zaragoza et de Rio Verde au Sud de la ville de San Luis Potosi. Le gîte de Las Cuevas (Zaragoza) comporte 5 amas dont le principal a une section grossièrement elliptique de 350 sur 50 m. Le corps 3 du gîte d'El Realito (Rio Verde) mesure en moyenne 150 m sur 50 m de section et les 2 corps minéralisés s'enracinent en conservant la même allure. La teneur du minerai varie de 60 à 80 % de CaF_2 .

Les gîtes filoniens sont surtout développés dans le vieux secteur minier de Parral (Chihuahua). L'environnement géologique est encore constitué de calcaires et de schistes du Crétacé avec intrusions de roches volcaniques (basalte, rhyolite). Les gîtes sont de type polymétallique, sulfuré (plomb, zinc, cuivre, argent et or) avec gangue de calcite, silice et fluorine.

Dans le gîte de San Francisco del Oro, le champ filonien est complexe et très étendu. On compte plus de 60 filons puissants en moyenne de 1 à 2 m avec pointes de 10 à 12 m. La fluorine n'intervient que comme élément subordonné (13 à 14 % dans le minerai). Fait remarquable, la minéralisation fluorée persiste à 800 m de la surface.

AFRIQUE — Des gisements de fluorine sont connus dans le Nord et le Sud de l'Afrique.

En Tunisie, le gîte d'Hamam Zriba, situé dans le massif jurassique du Zaghouan, à 70 km au Sud de Tunis, comporte un niveau minéralisée en une association de fluorine, barytine et célestite avec une petite proportion de sulfures (galène, blende, pyrite). La puissance est en moyenne de 5 m avec une teneur en fluorine de l'ordre de 35 %.

Des gîtes de nature filonienne existent au Maroc, le plus intéressant semble être celui d'El Hammam dans la région de Meknès.

Les gisements les plus nombreux se trouvent en Afrique du Sud dont les ressources sont considérables. On distingue des gîtes de remplacement dans les dolomies du district de Marico (Ouest-Transvaal) et des gîtes d'imprégnation dans le granite du Nord Transvaal (Buffalo Mine). Le lessivage de la dolomie laisse comme résidu une variété très particulière de fluorine, appelée localement « kokoman », ayant l'aspect d'une scorie noircie par des oxydes de fer et de manganèse mais contenant 85 % de CaF_2 .

D'énormes amas de fluorine existent aussi dans le Nord du territoire du Sud-Ouest Africain, dans le secteur de Tsumeb. Le plus important est le gîte d'Okorusu dans lequel la fluorine est associée à l'apatite dans une formation de carbonatites en bordure d'un massif de syénite.

De nouveaux gisements ont été récemment mis en évidence dans l'arrière-pays du port de Beira de la province portugaise du Mozambique, dans le bassin du Bas-Zambèze. Il s'agit d'un important système de filons quartzo-fluorés inclus dans un complexe de roches métamorphiques.

ASIE — Des gisements de fluorine sont connus en Sibérie Orientale (Transbaïkalie), en Mongolie, en Asie Centrale (Kazakhstan, Tadjikistan), en Chine (provinces côtières du Chekiang et de Shan Tung), aux Indes, au Thaïlande et dans les deux Corée.

Les gisements du Thaïlande très récemment reconnus paraissent très importants. Les gîtes sont de type filonien et de remplacement. Le plus important est celui de Ban Hong dans le Nord du pays. Il consiste en 3 filons quartzo-fluorés parallèles dont le principal atteint 40 m de puissance. Le minerai titre 65 % de CaF_2 .

En Inde, le gisement l'Ambadungar, en cours de reconnaissance dans le district de Baroda, à 500 km au Nord de Bombay, paraît également considérable mais à faible teneur (30 %). Il existe quelques gisements très peu importants au Japon.

AUSTRALIE — Des gîtes filoniens sont connus dans le district de Chillagoe (Queensland) et la fluorine accompagne les minerais plombo-zincifères de Broken Hill dans le New South Wales.

III. APPLICATIONS INDUSTRIELLES.

La fluorine est connue depuis la plus haute antiquité comme pierre d'ornement. AGRICOLA mentionne en 1546 son utilisation comme fondant en métallurgie. Son exploitation industrielle débuta en Grande-Bretagne dans le dernier quart du 18^e siècle et dans la première moitié du 19^e siècle aux Etats-Unis et en France. La fluorine est devenue aujourd'hui un des produits-clés de l'industrie moderne qui en consomme des quantités très rapidement croissantes.

L'importance économique du spath-fluor tient essentiellement à sa qualité de fondant et à sa teneur en fluor qui le font très activement rechercher par la métallurgie et par la chimie industrielle.

Son emploi fondamental est son utilisation dans l'élaboration de certains aciers (acier Martin basique, acier électrique, acier à l'oxygène). Le spath-fluor a en effet le pouvoir de rendre la scorie très fluide et de faciliter l'élimination du soufre et du phosphore contenus dans le bain d'acier.

La consommation de spath-fluor en aciérie est en France de l'ordre de 3 kg (acier Martin) à 9 kg (acier électrique) par tonne d'acier produite.

Le spath-fluor est également utilisé dans l'élaboration des ferro-alliages et dans la métallurgie des métaux non ferreux (magnésium, zinc, nickel). Il est encore employé dans l'industrie du verre et dans l'industrie céramique où l'on met à profit ses qualités de fondant et d'opacifiant.

En chimie industrielle, le spath-fluor est la source de l'acide fluorhydrique et du fluor élémentaire, produits-clés de la nouvelle chimie en pleine expansion du fluor.

L'acide fluorhydrique est obtenu par réaction de l'acide sulfurique

sur le spath-fluor, il faut 2,25 tonnes de spath à 97 % de CaF_2 pour fabriquer 1 tonne d'acide fluorhydrique.

Primitivement utilisé pour la gravure sur verre, l'acide fluorhydrique est aujourd'hui la source de tous les dérivés fluorés. Parmi les plus importants figurent le fluorure d'aluminium (AlF_3) et la cryolithe synthétique (Na_3AlF_6) universellement utilisés tous deux aujourd'hui comme électrolytes dans l'électrometallurgie de l'aluminium.

Ces produits sont obtenus par réaction de l'acide fluorhydrique sur l'alumine pour le premier et sur l'alumine et le carbonate de soude pour le second. Il faut environ 70 kg de spath-fluor à 97 % de CaF_2 pour fabriquer 1 tonne d'aluminium.

L'acide fluorhydrique est maintenant aussi la source de toute une gamme de nouveaux dérivés fluorés qui trouvent des applications de plus en plus nombreuses dans l'industrie. Parmi eux figurent en toute première position les Fréons (fluorocarbones) qui sont surtout utilisés comme agents de réfrigération (conditionnement de l'air). On emploie largement aussi les fluorocarbones dans l'industrie des plastiques (Teflon) car ils sont très stables, ininflammables et très résistants à la chaleur. Il sont encore utilisés comme aérosols, solvants, lubrifiants, anesthésiques.

L'acide fluorhydrique intervient encore dans l'industrie nucléaire pour la séparation des isotopes de l'uranium.

Le fluor élémentaire, qui est obtenu par électrolyse du fluorure de potassium, trouve une très importante application dans la préparation des carburants spéciaux pour missiles.

Le rôle du fluor est bien connu dans la prophylaxie de la carie dentaire et la fluoration des eaux destinées à l'alimentation est pratiquées dans de nombreux pays.

Le spath-fluor est encore utilisé dans l'industrie des ciments fondus, dans la fabrication des électrodes, des abrasifs, du carbure de calcium et de la cyanamide.

Du fait de son faible indice de réfraction et de sa grande perméabilité aux rayons invisibles du spectre, la fluorine sert à la confection de lentilles destinées à divers instruments d'optique utilisés dans le domaine de l'infrarouge et de l'ultra-violet. L'extrême rareté de la fluorine en fragments suffisamment incolores et transparents à l'état naturel a conduit les utilisateurs à l'obtenir artificiellement par un procédé de recristallisation.

On lui substitue souvent aussi pour les usages optiques divers fluorures synthétiques (fluorure de lithium).

De tous temps, la fluorine a retenu l'attention des hommes par la beauté et la diversité de ses colorations. En fait, on a retrouvé dans les grottes préhistoriques de la Leisse en Belgique des colliers en perles de fluorine et des perles semblables dans les très anciennes ruines de Tiahuanaco dans les Andes Boliviennes, près du lac Titicaca.

Des fouilles ont livré également aux Etats-Unis des figurines et des objets en fluorine ayant appartenu à d'anciennes tribus d'Indiens Natchez du bas Mississipi, il en a été retrouvé d'autres au bord de l'Ohio, dans le Kentucky et dans l'Indiana.

Les Romains paraissent avoir fait le plus grand usage de cette substance dans l'ornementation. Les archéologues sont en effet d'accord

aujourd'hui pour assimiler à la fluorine une substance longuement décrite sous le nom de « murrhe » (murrha) par le naturaliste PLINE l'Ancien dans son « Histoire Naturelle ». C'est avec la murrhe qu'étaient fabriqués les vases murrhins qui étaient très prisés dans l'Antiquité et dont on a retrouvé des débris dans des ruines romaines.

Ces vases atteignaient même des valeurs dépassant toute croyance. PLINE paraît du reste scandalisé de voir l'empereur NÉRON payer une seule coupe de murrhin 300 talents, soit plus de 1 500 000 francs-or, et il ajoute non sans malice : « Chose bien digne de mémoire qu'un empereur, que le Père du monde ait bu à si haut prix ». Il cite encore le cas singulier d'un personnage consulaire tellement épris de la beauté d'une coupe de murrhin, dans laquelle il buvait, qu'il en rongeaient les bords, ce qui n'en fit qu'augmenter la valeur.

La matière murrhine, toujours d'après PLINE, était tirée du pays des Parthes (Perse) mais la plus belle qualité provenait de Carmanie (Afghanistan) et la moins prisée d'Égypte, où la murrhe était du reste imitée sous le nom de « vitrum murrhinum ».

Il faut attendre le 18^e siècle pour voir réapparaître des objets taillés en fluorine, d'origine anglaise cette fois. Il existe en effet à Castleton dans le Derbyshire, non loin de Sheffield une fort belle variété de fluorine zonée, très joliment colorée en violet et en jaune, dénommée « Blue John », qui évoque tout à fait la description de la murrhe donnée par PLINE et qui se prête à la confection d'objets d'ornement d'un certain volume. On s'est même demandé si les Romains n'avaient pas déjà connu et utilisé le Blue John.

La technique de la taille fut perfectionnée au 19^e siècle en chauffant la fluorine avec la résine, ce qui a pour effet d'en augmenter la résistance et d'en aviver les couleurs. On arrive ainsi à obtenir des coupes et des vases suffisamment minces pour laisser passer la lumière et qui sont du plus heureux effet. Il existe au Geological Museum de Londres un magnifique vase en Blue John en forme d'urne antique mesurant 75 cm de hauteur avec un diamètre maximum de 35 cm. On a pu réaliser aussi des vitraux et des tables par assemblage de fragments de Blue John.

Aujourd'hui la matière première se fait très rare et on ne façonne plus que des objets de petite taille (coupes, cendriers). On peut voir à Paris quelques coupes en Blue John dans la galerie de minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle.

En France la fluorine apparaît dans l'art décoratif du Second Empire. On la trouve à l'Opéra de Paris dans les balustrades des balcons du 1^{er} étage du foyer qui avancent en encorbellement sur le grand escalier de même qu'à l'Hôtel de La Paiva, sur les Champs-Élysées, devenu aujourd'hui le siège du Traveller's Club. La matière première, de teinte verte provenait des carrières de Voltennes près d'Autun (Saône-et-Loire).

Quelques menus objets ont été taillés de nos jours dans une belle variété de fluorine très pure, verte et violette, provenant des environs de Givet (Ardennes), mais le gisement en est épuisé.

Les Chinois, si habiles dans le travail des pierres dures, taillent depuis longtemps des figurines en fluorine.

Certaines variétés de fluorine particulièrement limpides et richement colorées (Cumberland, Illinois, Sud-Ouest Africain) ont pu être parfois taillées à facettes comme des pierres précieuses mais leur manque de dureté ne permet guère d'en faire des parures.

IV. ASPECT ÉCONOMIQUE.

Il arrive tout à fait exceptionnellement que la fluorine soit assez pure à l'état naturel pour être utilisée directement. Généralement au contraire elle se trouve plus ou moins intimement mélangée à d'autres substances (silice, barytine, sulfures, débris de roches encaissantes) dont il convient de la débarrasser pour la rendre marchande.

Les divers procédés d'enrichissement utilisés dépendent de la nature et de la composition initiale du minerai et de l'usage auquel est destiné le produit marchand que l'on désire obtenir.

La méthode la plus simple est le triage à la main qui peut suffire dans le cas de minerais très riches, mais qui doit être la plupart du temps suivi de diverses opérations de concassage, débourage, broyage et calibrage qui ne parviennent pas bien souvent encore à fournir un produit susceptible d'être livré à la consommation.

Les procédés ultimes d'enrichissement sont aujourd'hui de 2 sortes : milieu dense et flottation qui se complètent souvent, la flottation étant alors précédée d'une préconcentration en milieu dense. Il est à noter que par des opérations répétées la flottation peut permettre d'obtenir, outre un concentré de fluorine, un concentré d'autres substances qui lui sont occasionnellement associées et qui peuvent présenter un intérêt économique (sulfures).

Le spath-fluor est commercialisé en 3 qualités : métallurgique, chimique et céramique. Le spath métallurgique contient un certain nombre d'unités de CaF_2 souvent exprimé en pourcentage effectif lequel est obtenu en soustrayant 2 fois $1/2$ le pourcentage de silice du pourcentage de fluorine. Les teneurs habituellement traitées dans les marchés sont de 60, 70 et 72,5 effectif.

Le spath métallurgique est livré ordinairement sous forme de graviers compris entre 25 et 35 mm, il ne doit pas comporter plus de 15 % de fines de 0 à 1 mm.

Le spath chimique doit contenir au moins 97 % de CaF_2 et au plus 1,5 % de SiO_2 . Il est livré sous forme de concentré de flottation c'est-à-dire sous forme de poudre très fine, le spath céramique utilisé également à l'état pulvérisé, contient 80 à 95 % de CaF_2 .

Un nouveau produit destiné à la métallurgie est obtenu depuis peu par l'agglomération de concentrés de flottation sous forme de billes, boulets ou briquettes. Ce sont les « pellets » dont l'emploi tend à se généraliser surtout dans l'élaboration des aciers à l'oxygène.

La production mondiale de spath-fluor est aujourd'hui de l'ordre de 3 M/t. Le Mexique vient très largement en tête avec le quart du total. L'U.R.S.S. occupe la 2^e position (380 000 t en 1967). Puis viennent les Etats-Unis, la Chine, la France et l'Espagne avec des productions de l'ordre de 250 000 t (France : 260 000 t en 1968). L'Italie, la Grande-Bretagne, le Thaïlande, l'Allemagne de l'Ouest, le Canada et la Mongolie interviennent avec des productions comprises entre 200 000 t (Italie) et 75 000 t (Mongolie).

La production est talonnée de très près par la consommation dont le rythme annuel d'accroissement est de l'ordre de 6 %. La consommation suit de très près l'évolution de la production de l'acier et de l'aluminium.

Le marché mondial est dominé par les énormes besoins des Etats-Unis qui ne produisent que le quart de leur consommation qui tangente le million de tonnes. Les plus larges ressources des Etats-Unis, localisées dans les Etats de l'Ouest (Colorado), se trouvent trop éloignées en effet des grands centres de consommation de la côte Est pour concurrencer les minerais mexicains qui arrivent par voie d'eau à des prix compétitifs dans les ports atlantiques et jusque dans les aciéries de Pensylvanie (Pittsburg). Seuls demeurent compétitifs aux Etats-Unis les minerais de l'Illinois-Kentucky plus rapprochés des lieux de consommation.

Le Mexique bénéficie aussi de la pureté de ses minerais et des conditions très favorables d'exploitation de ses gisements.

Le Mexique fournit 80 % des importations américaines, le reste étant surtout livré par l'Espagne (16 %) et par l'Italie.

L'Europe Occidentale présente en effet un fort excédent disponible pour l'exportation, à l'exception de l'Allemagne de l'Ouest qui doit importer aujourd'hui plus de la moitié de sa consommation. Le Japon, très démuné sur son territoire (moins de 15 000 t) et très gros consommateur (plus de 300 000 t) a recours à ses voisins (Chine, Thaïlande, Corée) et à l'Afrique du Sud.

La France qui consomme 140 000 t exporte 120 000 t dont plus de la moitié vers l'Allemagne.

En raison de la très rapide expansion de la nouvelle chimie du fluor, les besoins de la chimie l'emportent aujourd'hui sur ceux de la métallurgie (545 000 t contre 410 000 t aux Etats-Unis en 1967).

Les recherches se multiplient dans le monde pour maintenir le volume des réserves qui s'amenuisent vite au rythme accéléré de la consommation. Elles sont évaluées actuellement à 165 M/t à une moyenne de 45 % de CaF₂ dont 12 M/t pour la France.

Du fait de la vie limitée des gîtes filoniens qui sont riches mais de faible extension, les prospections s'orientent de plus en plus vers la recherche des gîtes stratiformes à basse teneur mais à large volume et qui sont généralement plus économiquement exploitables que les filons.

Dans certains pays (Mexique, Espagne) de grosses accumulations de vieux tailings de mines métalliques (plomb, zinc) à gangue fluorée sont retraités avantageusement pour en récupérer la fluorine qu'ils contiennent. Parallèlement la technologie permet aujourd'hui la concentration de minerais complexes (barytiques) jusqu'alors réfractaires à tous procédés d'enrichissement.

Par crainte de pénurie, on s'est préoccupé aussi de trouver de nouvelles sources d'approvisionnement en fluor. Les phosphates qui contiennent de l'ordre de 3 % de fluor sous forme de fluorapatite constituent la réserve la plus importante actuellement connue. Divers procédés de récupération du fluor contenu dans les phosphates sont déjà entrés dans une phase industrielle, mais il ne s'agit essentiellement encore que de réserves pour l'avenir, les ressources prouvées de fluorine étant suffisantes pour alimenter le monde pendant les deux prochaines décennies.