

# FLUORURE DE CALCIUM 2024

## État naturel

La teneur de l'écorce terrestre est de 0,06 à 0,07 % en élément fluor.

### Production minière de spath fluor :

Le fluorure de calcium (fluorine ou spath fluor),  $\text{CaF}_2$ , est la source naturelle principale de l'élément fluor. Les minerais tout venant ont une teneur comprise entre 11 % de  $\text{CaF}_2$  en Afrique du Sud et 85 % au Mexique.

La mine la plus importante au monde est celle de Las Cuevas (San Luis de Potosi), située au Mexique. La mine souterraine, propriété de la société Orbis Fluor & Energy Materials, ex Mexichem Fluor, filiale du groupe [Orbis](#), exploite, depuis 1957, un minerai titrant de 73 à 95 % de  $\text{CaF}_2$  avec des réserves prouvées de 62 millions de t. La capacité de production est de 1,8 million de t/an. Une partie de la fluorite produite alimente l'usine de production d'[acide fluorhydrique](#) de Matamoros (Tamaulipas) du même groupe, avec une capacité de production de 143 000 t/an, l'acide produit étant exporté à 97 % vers les États-Unis.

Le minerai, après broyage, est concentré par flottation afin d'obtenir la qualité souhaitée.

### Différents types de spath fluor :

On distingue principalement deux types de produits :

- le spath fluor dit « acide » ou « chimique », contenant plus de 97 % de  $\text{CaF}_2$ , destiné surtout aux applications chimiques (acide fluorhydrique, fluorure d'aluminium). Il est sous forme de poudre.
- le spath fluor « métallurgique » contenant de 60 à 97 % de  $\text{CaF}_2$ . Il se présente en grains.
- Une qualité supplémentaire est parfois dénommée spath fluor « céramique » contenant de 94 à 96 % de  $\text{CaF}_2$ .

### L'acide fluosilicique co-produit de l'industrie des engrains phosphatés :

Dans certaines applications, le spath fluor est concurrencé, comme source de fluor, par l'acide fluosilicique, sous-produit de l'industrie des [engrais phosphatés](#). En effet, les phosphates naturels exploités par l'industrie des engrais phosphatés sont généralement des fluorapatites qui contiennent environ 3,5 % en masse d'élément fluor. Lors des traitements subis par le minerai, en particulier lors de l'élaboration de l'[acide phosphorique](#), il y a formation d'acide fluosilicique ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) qui est récupéré. Une faible partie de l'acide fluosilicique est transformée en acide fluorhydrique, avec 4 usines en Chine, en fluorure d'aluminium, avec 10 usines dans le monde ou en tétrafluorure de silicium, avec une usine aux États-Unis mais l'acide fluosilicique est principalement commercialisé sous forme de solution aqueuse à 24 % de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ou transformé en fluosilicate de sodium destiné principalement à la fluoration de l'eau de consommation. Par exemple, en 2024, aux États-Unis, 40 000 t d'acide fluosilicique, soit l'équivalent de 65 000 t de spath fluor à 100 % de  $\text{CaF}_2$ , provenant de 3 usines de fabrication d'acide phosphorique pour l'industrie des engrais phosphatés, ont été utilisées.

## Productions

### Production minière de spath fluor

*En milliers de t, en 2024, sur un total mondial de 9,5 millions de t. Source : USGS*

en milliers de t			
Chine	5 900	Iran	120
Mexique	1 200	Vietnam	110
Mongolie	1 200	Allemagne	100
Afrique du Sud	380	Thaïlande	76
Espagne	160	Pakistan	52

Source : USGS

En 2018, la qualité acide a été produite à 3,6 millions de t, la qualité métallurgique à 2,4 millions de t. En 2014, la qualité acide a représenté 58 % de la production en Chine, 96 % en Afrique du Sud, en 2016, 60 % au Mexique, 17 % en Mongolie, 92 % en Espagne.

La production de l'Union européenne (Espagne, Allemagne, Royaume Uni) est, en 2018, de 242 000 t.

- La production chinoise ne représentait que 11 % de la production mondiale, en 1982. Dans ce pays, la production est assurée dans 650 mines exploitées par 15 producteurs, avec en particulier, [Zhejiang Wuyi Shenglong Flotation](#) avec 140 000 t/an de qualité chimique et 180 000 t/an de qualité métallurgique.
- Le groupe [Orbia](#) qui exploite la mine de Las Cuevas, est le principal producteur mondial. Il a acquis par ailleurs, fin 2011, la société mexicaine Fluorita de Mexico qui exploite à Muzquiz (Coahuila) de la fluorite de grande pureté avec 100 000 t/an et des réserves de 13 millions de t. En 2015, les ventes étaient de 383 415 t de fluorite de qualité acide et 359 903 t de fluorite de qualité métallurgique. Orbis exporte 80 % de sa production. En 2016, le total des ventes a été de 864 000 t, une partie de la production étant consommée, en interne, pour produire de l'acide fluorhydrique.
- Les mines mongoles sont exploitées par [Mongolrostsvetmet](#) (initialement détenue à 51 % par l'État mongol – 49 % par l'État russe et depuis 2016 totalement par l'État mongol). Les mines principales (2 mines souterraines et 3 à ciel ouvert) de Bor Undur, possèdent des réserves de 9 millions de t de mineraux contenant 35,4 % de CaF<sub>2</sub>.
- La principale mine sud-africaine est celle de [Vergenoeg](#), propriété à 85 % de [Minersa](#), dans la province de Mpumalanga, avec une capacité de production de 240 000 t/an. Dans ce pays, la société [Sepfluor](#) a commencé en août 2019 l'exploitation de la mine de Nokeng, située dans la province de Gauteng, à 80 km au nord de Pretoria, d'un mineraux titrant 26,6 %. La production devrait être de 630 000 t/an de mineraux pour donner 180 000 t/an de qualité acide et 30 000 t/an de qualité métallurgique. Le mineraux doit être traité à Ekandustria, près de Bronkhorstspruit, pour produire 60 000 t/an de fluorure d'hydrogène et 60 000 t/an de trifluorure d'aluminium. En 2022, les réserves prouvées et probables sont de 9,375 millions de t avec une teneur de 27,8 % de CaF<sub>2</sub>.
- En juin 2014, a débuté au Vietnam l'exploitation du spath fluor de la mine à ciel ouvert de Nui Pho, à 80 km au nord d'Hanoï, par le groupe [Masan Resources](#). Cette mine polymétallique de [tungstène](#), [cuivre](#), [bismuth](#) et spath fluor possède des réserves prouvées et probables de 66 millions de t renfermant 7,65 % de CaF<sub>2</sub>, 0,18 % de W, 0,17 % de Cu, 0,08 % de Bi. En 2024, la production a été de 144 019 t de CaF<sub>2</sub> de qualité acide, 14 697 t de paratungstate d'ammonium, 2 780 t de cuivre contenu dans des concentrés et 492 t de bismuth contenu dans des concentrés et 195 t de cobalt contenu dans des concentrés.
- Les principales mines espagnoles, exploitées par [Minersa](#), sont situées dans la province des Asturies, près du port d'Avilès. Les capacités de production des 3 mines sont de 140 000 t/an de concentrés. Une partie de la production alimente la société du même groupe, [Derivados del fluor](#), dont l'usine, située à Ontón, en Cantabrique, produit du fluorure d'hydrogène et divers dérivés. Par ailleurs, Minersa possède 85 % de la mine sud-africaine de Vergenoeg.
- En août 2018, au Canada, avait débuté la production de la mine de St Lawrence à Terre

Neuve, dans la péninsule de Burin, exploitée par la société canadienne [Canada Fluorspar](#). Cette mine, fermée en 1978, avait été exploitée par Alcan. En 2011 la société française [Arkema](#) s'était associée, à parts égales, avec Canada Fluorspar pour ré-ouvrir la mine souterraine puis en 2016 avait vendu ses parts à son partenaire canadien. La production prévue, à ciel ouvert et en souterrain, était de 200 000 t/an de qualité acide. En février 2022, la mine a été fermée, la société exploitante étant déclarée en faillite.

- Au Maroc, la production de la mine d'El Hamman, située à 63 km de Meknès, réalisée par Samine, filiale du groupe [Managem](#), avec une capacité de production de 50 000 t/an et, en 2021, une production de 34 945 t de qualité acide avec des réserves de 135 000 t a cessé en décembre 2021. Par ailleurs, depuis 2018, le groupe indien [Gujarat Fluorochemicals](#) exploite la mine de Taourirt, à 95 km au sud du port sur la Méditerranée de Nadar, avec une capacité de production de 60 000 t/an de qualité acide.
- En Allemagne, il y a une mine souterraine, exploitée par [Sachtleben Bergbau](#), près de Wolfach en Forêt Noire, avec une production de barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) et de fluorine, avec pour cette dernière, une capacité de production de 60 000 t/an.
- [Amania Mining Company](#) (AMC) exploite, en Afghanistan, dans la province de Kandahar, le gisement de Bakhud qui possède des réserves de 8,8 millions de t de minerai renfermant 47 % de  $\text{CaF}_2$ . La production de spath fluor métallurgique a débuté en 2014, celle de la qualité acide en 2016. La production prévue est de 60 000 t/an.

### **Commerce international : en 2024.**

#### **Qualité acide :**

- Principaux pays exportateurs sur un total de 884 594 t :

en milliers de t

Mexique	388	Vietnam	26
Afrique du Sud	224	Maroc	18
Mongolie	167	Allemagne	14
Espagne	62	États-Unis	13
Chine	55	République tchèque	6

*Source : ITC*

Les exportations mexicaines sont destinées quasi totalement aux États-Unis.

- Principaux pays importateurs sur un total mondial de 1,084 million de t.

en milliers de t

États-Unis	339	Chine	36
Inde	298	Japon	15
Italie	218	République tchèque	8
Allemagne	84	Canada	7
Émirats Arabes Unis	45	Belgique	6

*Source : ITC*

Les importations des États-Unis proviennent du Mexique à 75 %, d'Afrique du Sud à 14 %, de Chine à 8 %.

#### **Qualité métallurgique :**

- Principaux pays exportateurs sur un total mondial de 2,231 millions de t.

en milliers de t

Mongolie	1 302	Zambie	51
Italie	243	Pakistan	50

Chine	190	Afrique du Sud	49
Mexique	104	Pays Bas	31
Thaïlande	66	Nigeria	28

Source : ITC

Les exportations de la Mongolie sont destinées à la Chine à 87 % et à la Russie à 13 %.

- Principaux pays importateurs sur un total de 2,084 millions de t :

en milliers de t

Chine	1 311	Corée du Sud	39
Russie	171	Japon	32
Turquie	103	Arabie Saoudite	32
Indonésie	62	États-Unis	31
Inde	39	Guatemala	22

Source : ITC

Les importations chinoises proviennent de Mongolie à 89 %, de Thaïlande à 2 %, du Nigeria à 2 %.

## Réerves de spath fluor

*En millions de t de CaF<sub>2</sub> contenu, en 2024, sur un total mondial de 320 millions de t. Source : USGS*

en millions t de CaF<sub>2</sub> contenu

Chine	86	Vietnam	16
Mexique	68	Espagne	15
Afrique du Sud	41	Iran	7,6
Mongolie	34	Thaïlande	3,6

Source : USGS

Les réserves les plus importantes au monde, sont celles de la mine de Vergenoeg, en Afrique du Sud. Elles sont estimées à 122 millions de t de mineraï à 22,5 % de CaF<sub>2</sub>. La mine, propriété à 85 % du groupe espagnol Minersa, a une capacité de production de 240 000 t/an. La durée de vie de la mine est de plus de 125 ans. Le gisement, situé dans le complexe du Bushveld, a été découvert en 1928 mais commencé à être exploité seulement en 1956. La mine, à ciel ouvert, s'étend sur 200 x 650 m, le mineraï titrant de 20 à 40 % de CaF<sub>2</sub> et de 50 à 60 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les réserves mondiales de phosphates naturels, généralement des fluorapatites qui contiennent environ 3,5 % en masse d'élément fluor, sont très importantes : 71 milliards de t dans le monde soit l'équivalent de 5 milliard de t de CaF<sub>2</sub>, comptées à 100 %. Aux États-Unis, ces réserves sont de 1 milliard de t de phosphates, soit l'équivalent de 72 millions de t de CaF<sub>2</sub>. En Chine, comptées en équivalent de CaF<sub>2</sub>, les réserves sont de 266 millions de t.

## Recyclage

Une partie du fluor utilisé dans diverses applications est récupéré sous forme de fluorure de calcium « synthétique » (5 000 à 8 000 t/an) qui peut être ainsi recyclé. Cela est le cas, en particulier, lors de la fabrication du combustible nucléaire et dans l'alkylation du pétrole. Par exemple Orano, lors de la production des fluorures d'uranium destinés à l'enrichissement de l'uranium récupère le fluorure d'hydrogène en excès et obtient ainsi 200 t/an de fluorure de calcium synthétique. Dans le cas de la production d'aluminium les ions fluorures récupérés sont recyclés directement.

## Situation française

En 2024.

Les dernières mines françaises, situées dans le Tarn, ont fermé en juin 2006. La mine du Burc, était exploitée souterrainement depuis 1943, celles de Montroc et Moulinal, étaient exploitées à ciel ouvert.

La production française cumulée, entre 1861 et 2006, a été de 11 millions de t avec un maximum, en 1972, de 370 000 t. Les principales mines exploitées ont été : Escaro (66) qui a fourni 2 millions de t, fermée en 1991, Fontsante (83) qui a fourni 2 millions de t, fermée en 1987, Montroc (81), 2 millions de t, fermée en 2006, Le Burc (81), 1,2 million de t, fermée en 2006, Langeac (43), 1,1 million de t, fermée en 1975.

Les principales réserves françaises de minerai, contenant de 30 à 40 % de CaF<sub>2</sub>, sont situées sur le pourtour du Morvan. Elles sont estimées à près de 10 millions de t. La société Garrot-Chaillac envisage l'exploitation d'une carrière à Antully (71) dans le Morvan avec une capacité de production de 70 000 t/an de qualité acide. En 2017, le projet a été suspendu.

Exportations :

- Qualité acide : 11 kg totalement vers les États-Unis.
- Qualité métallurgique : 419 t à 95 % vers l'Allemagne, 4 % l'Italie.

Importations :

- Qualité acide : 2 318 t à 61 % d'Allemagne, 28 % d'Espagne, 4 % de Chine.
- Qualité métallurgique : 4 622 t à 43 % d'Allemagne, 23 % du Mexique, 11 % de Thaïlande, 10 % d'Espagne, 8 % de Chine.

## Utilisations

**Consommations** : en 2018, la consommation mondiale est de 6,33 millions de t, à 61 % de qualité acide et 39 % de qualité métallurgique. La consommation de la Chine, en 2013, est de 3,2 millions de t, celle de l'Europe de l'Ouest de 800 000 t, celle des États-Unis est de 380 000 t, en 2020, à 77 % de qualité acide.

### Secteurs d'utilisation du spath fluor

*En 2019, dans le monde. Source : IHS Markit*

Production de HF      53 %    Sidérurgie 18 %

Industrie de l'aluminium 22 %   Autres      7 %

*Source : IHS Markit*

La fluorine est principalement employée pour fabriquer du fluorure d'hydrogène qui d'une part en solution aqueuse donne l'acide fluorhydrique et d'autre part est employé, en partie, pour produire du fluorure d'aluminium et de la cryolithe synthétique destinés à l'industrie de l'aluminium. Aux États-Unis, cela représente 85 % de la consommation. Par ailleurs le fluorure d'hydrogène est à la base de la production de fluorocarbures destinés à l'élaboration de fluides frigorigènes et de polymères fluorés.

La fluorine est également utilisée directement comme fondant dans :

- l'électrolyse de l'aluminium,
- la sidérurgie qui utilise le spath fluor métallurgique afin de rendre plus fluide le laitier et surtout dans la phase d'affinage-désulfuration, comme fondant de la chaux,

Dans l'industrie céramique elle est employée comme opacifiant des émaux.

Dans l'industrie du [verre](#) elle est employée dans la fabrication du verre opale, des fibres de verre et de verres spéciaux.