

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

B.P. 6009 - 45060 Orléans Cédex - Tél.: (38) 63.80.01

**MÉMENTO SUBSTANCES UTILES
(MATÉRIAUX DE CARRIÈRE)
DOLOMIES INDUSTRIELLES**

par

M. GRES



Département matériaux

B.P. 6009 - 45060 Orléans Cédex - Tél.: (38) 63.80.01

79 SGN 146 MTX

1ère édition : Juillet 1979

S O M M A I R E

INTRODUCTION.....	1
1 - ECONOMIE ET MARCHE.....	2
1.1. MARCHE FRANCAIS.....	2
1.2. PRINCIPAUX PAYS PRODUCTEURS ET COMPAGNIES PRODUCTRICES	6
2 - GEOLOGIE.....	8
2.1. GENESE DES DOLOMIES.....	8
2.1.1. DOLOMIES PRIMAIRES.....	8
2.1.2. DOLOMIES SECONDAIRES OU DE REMPLACEMENT.....	8
2.2. GISEMENTS FRANCAIS.....	9
3 - SECTEURS D'UTILISATION.....	9
3.1. SIDERURGIE - ACIERIE.....	9
3.2. REFRACTAIRES.....	9
3.3. CHARGES.....	11
3.4. VERRE.....	11
3.5. AGRICULTURE.....	11
3.6. FABRICATION DU MAGNESIUM.....	12
3.7. BATIMENT - GENIE CIVIL - VIABILITE.....	12
3.8. FABRICATION DE MAGNESIE D'EAU DE MER.....	13
3.9. AUTRES UTILISATIONS.....	13
4 - SPECIFICATIONS ET CRITERES DE SELECTION.....	13
4.1. SPECIFICATIONS PAR SECTEUR D'UTILISATION.....	13
4.1.1. SIDERURGIE - ACIERIE.....	14
4.1.2. REFRACTAIRES.....	15
4.1.3. CHARGES.....	15
4.1.4. VERRE.....	16
4.1.5. AGRICULTURE.....	16
4.1.6. MAGNESIUM.....	16
4.1.7. BATIMENT - GENIE CIVIL - VIABILITE.....	17
4.1.8. MAGNESIE D'EAU DE MER.....	17
4.2. CRITERES DE SELECTION.....	17
4.2.1. CRITERES DE SELECTION LIES AU GISEMENT.....	18
4.2.2. CRITERES DE SELECTION LIES A LA MATIERE BRUTE.	18
5 - MODES DE TRAITEMENT DE LA DOLOMIE.....	19
5.1. PREPARATION DES CRUS COURANTS.....	19
5.2. FABRICATION DES DOLOMIES DE CHARGE.....	20
5.3. FABRICATION DE LA DOLOMIE CALCINEE OU FRITTEE.....	20
6 - PRODUITS DE SUBSTITUTION.....	20
6.1. SIDERURGIE.....	20
6.2. REFRACTAIRES.....	20
6.3. CHARGES.....	21
6.4. VERRERIE.....	21
6.5. AGRICULTURE.....	21
6.6. FABRICATION DU MAGNESIUM.....	21
6.7. BATIMENT - GENIE CIVIL - VIABILITE.....	21
6.8. DOLOMIE D'EAU DE MER.....	21

BIBLIOGRAPHIE (numéros de références entre parenthèses)

INTRODUCTION

La dolomie, carbonate de magnésium et de calcium de composition théorique $MgCa(CO_3)_2$ - 45,7 % $MgCO_3$ + 54,3 % $CaCO_3$ ou 21,85 % MgO + 30,4 % CaO - doit contenir en réalité au moins 17,5 % MgO pour être industrielle.

Les éléments Ca et surtout Mg qu'elle contient dans une combinaison carbonatée relativement dissociable en font une substance aux domaines d'emplois variés :

- Agriculture pour l'amendement en particulier des sols acides et pour la nourriture animale (apport de Mg et Ca)
- Sidérurgie comme fondant des minéraux siliceux (haut fourneau), produit d'affinage pour éliminer les éléments nocifs en particulier S et P au convertisseur (dolomie d'enfournement) et surtout de protection du réfractaire* du convertisseur.
- Réfractaire pour fabrication de réfractaires basiques à base de magnésie-chaux seule ou enrichie par de la magnésie ou mixte avec chromite, forstérite, également réfractaires basiques.
- Verrerie comme fondant du bain silicaté et apport en alcalino-terreux.
- Charge dans l'industrie chimique (peinture-plastique) grâce à sa blancheur.
- Matériau de base pour la fabrication de magnésie chimique à partir de l'eau de mer.
- Fabrication de magnésium métal.

* Il existe 2 autres groupes principaux de réfractaires :

- 1- neutres à base d'alumine : argile-andalousite-bauxite (cf. memento argiles nobles pour réfractaires et céramique fine n° 79 SGN 155 MTX - P. LE BERRE)
- 2- acides à base de silice : grès-quartzite-quartz.

1 - ECONOMIE ET MARCHE

La dolomie est en France le produit industriel magnésien le plus courant et le moins cher par rapport à sa teneur en MgO.

Cependant, on importe des quantités croissantes de substances minérales plus riches en magnésie (MgO) afin de satisfaire les besoins spécifiques de certains secteurs industriels en particulier ceux des réfractaires et de la chimie.

1.1. MARCHE FRANCAIS

La situation du marché national des produits magnésiens telle qu'elle ressort des statistiques du S.T.I.S.I. et de la Direction des douanes est résumée dans les tableaux suivants; elle concerne* :

- . dolomie crue (brute) $MgCa(CO_3)_2$ et dolomie calcinée ou frittée $MgCaO_2$
- . giobertite crue (carbonate) $MgCO_3$ et carbonate calciné MgO
- . kiésérite crue $MgSO_4 \cdot H_2O$

Si la quantité de dolomie utilisée en 1978 est mal connue, les besoins en autres minéraux magnésiens sont plus élevés en 1978 qu'en 1974 malgré une augmentation des prix moyens/t de 15 à 65 %. Ici comme pour d'autres substances les industriels préfèrent des produits plus riches.

La production de dolomie est localisée dans quelques régions

- Pas-de-Calais, arrière pays de Boulogne
- Mayenne près d'Evron à Neau
- Lozère à Chanac à l'Ouest de Mende
- Bouches-du-Rhône à Septèmes-les-Vallons entre Gardanne et Marseille
- Hérault près de Graissessac à Saint-Etienne Estrèchoux
- Pyrénées-Atlantiques à Asasp et Arros près d'Oloron-Sainte-Marie
- Haute-Marne à Voisey

* olivine Mg_2SiO_4 et dunite (minéral très riche en olivine) utilisés comme fondant dans les "agglomérés" de minerai de fer pour hauts fourneaux n'y figurent pas bien que leur consommation et importation soit de 200 000 à 300 000 t/an.

Production française des produits magnésiens - Marché -

	1974			1978		
	en tonnes	K.F.	F/t	en tonnes	K.F.	F/t
<u>DOLOMIE CRUE</u>						
Production	1 400 000		15 à 40	1 700 000		
Importation	212 600	8 000	37,6	154 100	10 000	64,9
Exportation	81 600	6 800	8,33	44 000	8 800	200
Consommation apparente	1 531 000			1 800 000		
<u>DOLOMIE CALCINÉE OU FRITTE</u>						
Production	2 500 00			3 500 00		
Importation	178 000	34 700	195	141 900*	28 100	198
Exportation	8 400	1 710	204	7 050	2 950	417
Consommation apparente	4 200 00			4 860 00		
<u>OXYDE DE MAGNESIE AUTRE QUE CARBONATE CALCINÉ (d'eau de mer)</u>						
Production	40 000			40 000		
Importation				7 500	7 600	1 007
Exportation				6 500	28 700	4 421
Consommation				41 000		
<u>CARBONATE NON CALCINÉ (giobertite)</u>						
Importation	4 383	3 863	882	6 830	6 910	1 011
Exportation	6	23	3833	11	34	3 091
<u>CARBONATE CALCINÉE OU FRITTE</u>						
Importation	23 040	15 730	686	21 650	23 900	1 103
Exportation	200	340	1712	194	173	892
<u>CARBONATE CALCINÉE AUTRE</u>						
Importation	40 700	27 350	673	56 300	50 500	897
Exportation	460	520	1122	1 500	831	560
<u>KIESERITE <chem>MgSO4.H2O</chem></u>						
Importation	44 900	8 200	183	63 800	16 500	259
Exportation	6	2	333	0	0	

* dont ~ 1/2 frittée (6)

Outre des exploitations il existe de nombreux indices et carrières abandonnés dans les mêmes régions, c'est-à-dire, les Pyrénées, le Sud du Massif Central, la bordure occidentale des Vosges, bordure orientale du Morvan, au voisinage des massifs cristallins des Alpes, Primaires de Bretagne.

Les principaux producteurs de dolomie sont :

Société	Carrière et Usine	Produits			
		Cru	Calcinés-Frittés	Verrerie	Charges
<u>La DOLOMIE FRANCAISE</u> 39, rue Erlanger PARIS 16°	NEAU-53 VOISEY-52 GRAISSESSAC-34	x x x	x x		
<u>CHAUX ET DOLOMIES DU BOULONNAIS</u> 26, rue des Cordeliers PARIS 13°	LOCQUINGHEM-RETY 62270 RINXENT	x	x		
<u>MAGNESIE ET DOLOMIE DE FRANCE</u> 12, rue de la Roche-foucauld- PARIS 9°	ELINGHEM 62- FERQUES	x	x		
<u>RANDON</u> 62250 MARQUISE	ELINGHEM 62- FERQUES	x	x		
<u>CARRIERES DU BASSIN DE SAMBRE</u>	DOURLERS 59440 AVESNES	x		x	
<u>SAINT-GOBAIN</u> 62, bd V. Hugo 92209 NEUILLY	CHANAC (Samin)48 LES PENNES MIRABEAU 13	x x		x x	
<u>DENAIN ANZIN MINERAUX</u> 25, rue de Clichy 75440 PARIS	STE COLOMBE SUR GUETTE -11	x		x	
<u>B.M.P.</u> 40, rue des Vignobles 78400 CHATOU	ST MARTIN DU LYS 11140- AXAT				x
<u>SOPROMINE</u> 11, rue Royale PARIS 8°	STE COLOMBE SUR GUETTE 11140 - AXAT				x
<u>ARA et C°</u>	64660 - ASASP-ARROS	x			

La répartition de la consommation française des trois produits issus de la dolomie, assez difficile à évaluer, peut être schématisée de la manière suivante, en tonnes :

Secteur d'utilisation	Dolomie crue	Dolomie calcinée* ~ 1 000°C	Dolomie frittée * ~ 1 800°C
Sidérurgie Aciérie			
- castine	56 200		
- agglomération	32 900		
- enfournement**		273 300	
Réfractaires			150 000 dont 80 000 en briques
Charges	300 000		
Verre	275 000		
Agriculture	220 000	80 000	
Magésium	150 000		
Bâtiment et Génie Civil	# 100 000		
Total	# 1 150 000	# 350 000	# 150 000

* pour obtenir 1 t de dolomie calcinée ou frittée, il faut environ 2 t de dolomie crue

** dolomie d'enfournement :

L'évolution des méthodes d'affinage de la fonte et de l'élaboration de l'acier conduit à l'utilisation de fours de grande capacité (100 à 300 t) et à haut rendement (100 t/h.)

Ceci implique le soufflage à l'oxygène pour accélérer l'épuration et l'incorporation de dolomie calcinée à la chaux lors de l'enfournement de la fonte afin de réduire la fréquence des arrêts pour rebriqueter ou regarnir le briquetage magnésien attaqué lors de l'affinage.

Ainsi, en 1973, on n'utilisait que 121 000 t de dolomie d'enfournement, tandis qu'en 1977 on en a utilisé 239 000 t.

Les prix de vente varient selon la qualité des produits et le traitement qu'ils ont subi pour être utilisables dans tel secteur industriel :

Utilisation	Caractéristiques	Prix F/t
Sidérurgie	crue en morceaux ou grains calcinée > 20 mm	30 150
Charge	fine-très blanche	150 à 450
Verre	blanche < 1 mm	90
Agriculture	crue broyée, couleur indifférente calcinée, broyée	50 à 100 150
Réfractaires	frittée	250 - 500
Bâtiment	granito, blanc	50 à 100
Granulats		15 à 20

1.2. PRINCIPAUX PAYS PRODUCTEURS ET COMPAGNIES PRODUCTRICES

La dolomie est exploitée dans de nombreux pays (13) dont les principaux exploitants sont cités ci-dessous et les chiffres donnés en 1 000 t pour 1973-1974.

ROYAUME UNI	8 000 Steetley CoLtd-3 000- Raisby Quarries Ltd - Tarmac Roadstone
BELGIQUE	3 200 Carrières et fours à dolomie de la Sambre Produuits dolomitiques de Merlemon
ESPAGNE	2 500 Productos dolomíticos - Steetley -
R.F.A.	> 5 000 Dolomitwerke GmbH Wülfrath-4 500
FRANCE	1 700 Magnésie et dolomie de France - Dolomie Française - Randon D.A.M. Saint-Gobain
ITALIE	1 000 Groupe Tassara - Sanac (Finsider)

HONGRIE	900
GRECE	Fimisco (Scalistri)
NORVEGE	600 A/S Norvégian Talc
SUEDE	500 Ernström
IRLANDE	400 Quigley Magnesite Division (Pfizer Chimical Corp.)
ETATS UNIS	Production incluse avec calcaires (800 000 000 t) Basic Inc - Ohio Lime - Pfizer Inc - Kaiser aluminium
CANADA	Indusmin Ltd-2 500 - Steetley
MEXIQUE	500 Dolomita de Monclova - Quimica del Rey S.A.
JAPON	3 000 Nittetsu Mining - Okada Lime Industry
AUSTRALIE	400 Brocken Hill Pty
INDE	2 400 Tata Iron - Hindustan steel (Ind. Minerals - mai 1979 - p. 13)

En Europe, les échanges en diverses qualités de dolomies sont importants.

La Belgique au coeur de la sidérurgie européenne exporte pour sidérurgie
2 000 000 t vers Pays-Bas - Allemagne - France* -

France - Espagne - Suède - Norvège exportent de la dolomie blanche pour charges et verrerie.

Remarque :

La dolomie est fortement concurrencée par la giobertite produite surtout par les pays alpins :

Autriche (1 300 000t) - Grèce (1 500 000 t) - Yougoslavie (500 000 t)- Espagne (350 000 t) - Tchécoslovaquie (1 200 000 t) - Turquie (500 000 t) -

Les autres producteurs sont :

U.R.S.S. (1 800 000 t) - Corée du Nord (1 700 000 t) - Chine (1 000 000 t) - Inde-Brésil (350 000 t) - U.S.A. (150 000 t) - Magnésie d'eau de mer et de dépôts salifères représentent 2 000 000 t/an.

* La dolomie calcinée de Neau (Mayenne) parcourt plus de 600 km pour être utilisée dans le Nord.

2 - GEOLOGIE

2.1. GENESE DES DOLOMIES

Les gisements de dolomies peuvent être de deux types :

- en couches continues résultant de la précipitation de dolomite primaire dans les dépôts lagunaires

- en massifs discontinus résultant de la dolomitisation* de calcaires (dolomies secondaires ou de remplacement)

2.1.1. DOLOMIES PRIMAIRES

Ce sont des dolomies formant de petits lits réguliers à composition homogène, pouvant alterner avec d'autres couches d'évaporites (gypse, anhydrite, sel gemme). Elles sont généralement à grain fin, argileuses, rouges ou vertes. Elles sont constituées par des cristaux de dolomite enrobés dans un ciment fait de calcite et d'illite. Quand cette argile devient prédominante, on passe à des marnes dolomitiques bariolées.

Ces dolomies sont rares, bien que l'eau de mer contienne plus de sels de magnésium en solution que de sels de calcium. En effet, les sels de magnésium étant beaucoup plus solubles que ceux de calcium, leur point de saturation ne sera atteint que bien après celui de sels de calcium.

2.1.2. DOLOMIES SECONDAIRES OU DE REMPLACEMENT

La plupart des dolomies sont d'anciens calcaires transformés, au contact de solutions magnésiennes, par voie métasomatique. Ce phénomène est dit : dolomitisation.

Dans le calcaire initial, on voit d'abord se former, de place en place, quelques petits rhomboèdres isolés de dolomite ; puis ils deviennent de plus en plus nombreux et finissent par envahir toute la roche. Ce phénomène se propage du haut vers le bas et la limite de son avancée est souvent très brutale.

Ces accidents magnésiens en milieu calcaire forment des massifs discontinus dont l'extension et l'épaisseur peuvent être toutefois considérables. Leur composition est souvent irrégulière, avec des variations latérales de la teneur en MgO et du rapport CaO/MgO à l'intérieur d'un même gisement.

Propriétés

Les dolomies secondaires sont des roches généralement compactes, à toucher rugueux, à structure grenue, microgrenue ou vacuolaire. Par altération, elles se transforment en dolomies tendres, friables, ou en sables dolomitiques pulvérulents. Leur couleur peut être blanche, jaunâtre, rousse, grise ou même noire lorsqu'elles contiennent de la matière organique. Lorsqu'on les brise, elles dégagent une odeur fétide.

* La giobertite résulte d'un remplacement plus accentué en Mg. En France, on n'en connaît que le petit gisement de (66) MONTNER près d'Arles/Tech dans les dolomies cambriennes (600 000 t à 42 % MgO), les indices de LOHITCIA et MEDARIA près (64) d'Urepel (voisins du gros gisement espagnol 250 000 t/an exploité par Magnesitas Navarra S.A.) et de St Michel près de St-Jean-Pied-de-Port (64).

Leur densité est de 2,75 à 2,95 et leur dureté de 3 à 4 dans l'échelle de Mohs.

A froid, la dolomie n'est pas attaquée, ou très faiblement, par HCl étendu, elle l'est à chaud.

2.2. GISEMENTS FRANCAIS

Ils sont tous épigénétiques. Les principaux gisements reconnus sont reportés par région dans le tableau de la page suivante (page 10), ceux en exploitation actuellement sont soulignés.

3 - SECTEURS D'UTILISATION

3.1. SIDERURGIE - ACIERIE

Par rapport au calcaire -CaCO₃- la dolomie "permet de corriger les teneurs en MgO des laitiers et de les ramener à un niveau favorable" (21 a); MgO abaisse la température de fusion de ceux-ci, ~ 1 400°. Leur fluidité est la meilleure pour teneur en MgO (# AL₂O₃/2 + 1) comprise entre 6 et 8 % ; en deçà et au delà la viscosité est trop élevée (25).

En haut fourneau MgO est actuellement incorporée aux agglomérés qui constituent à Denain et Dunkerque 75 % de la charge en minéral. La dolomie utilisée a une granulométrie moyenne (D=50) de 1 mm (0 à 5 mm ou 0 à 8 mm); un bon aggloméré contient ~ 1,5 % MgO*.

En acierie, l'utilisation de dolomie d'enfournement protège efficacement les revêtements réfractaires magnésiens des convertisseurs de l'attaque très vive du silicium formé dans les premières minutes de soufflage et la formation du laitier est particulièrement rapide (21 c p. 9). Les fours modernes à injection d'oxygène par le haut ou par le bas (24) et à haute productivité fonctionnent sans arrêt grâce à l'adjonction de 15 à 25 kg de dolomie calcinée par tonne d'acier.

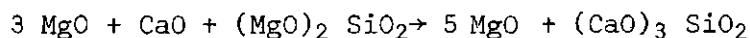
3.2. REFRACTAIRES

La plupart des fours d'aciérie et de fonderie sont garnis de réfractaires magnésiens dont le point de fusion est très élevé (~ 2 800°). Par rapport aux réfractaires siliceux ou alumineux ils ont un coefficient de dilatation plus élevé et résistent moins bien aux chocs thermiques mais sont les seuls à résister au contact du fer liquide (19 p. 42). Malheureusement la dolomie est difficile à mettre en œuvre, car calcinée ou frittée elle se réhydrate rapidement à cause de CaO qu'il faut fixer dans une composition stable et réfractaire.

* L'olivine forstérite ou la dunite sont souvent préférées à la dolomite lors de l'agglomération: elles sont moins réfractaires ; permettent un collage plus rapide et donnent une meilleure résistance aux chocs et à la compression à chaud (et à froid) aux agglomérés.

Région	Département	Localisation	Age
Aquitaine	Pyr. Atlantiques	<u>Asasp et Arros</u>	Callovo-Oxfordien
Midi Pyr.	Ariège Hte Garonne Htes Pyrénées Aveyron	Aulus les Bains St Béat Thèbe Salles la Source Villeneuve d'Aveyron	Jurassique moyen Portlandien Bajocien Bajocien Bajocien
Languedoc Roussillon	Pyr. Orientales Aude Hérault Gard Lozère	Les Aspres Amélie les Bains - Palalda <u>Estagel</u> Alet les Bains - Monthoumet Ste Colombe/Guette (Axat) Quillan-Espezel-Roquefeuil Salvezinnes-Belcaire St Etienne d'Estrechoux St Geniès de Varennes Fougères Hérepian Bédarieux Bessèges (bordure Cévenole) Allenc (Causse de Mende) <u>Chanac</u> (Causse de Sauveterre)	Dévonien Muschelkalk Jurassique Dévonien Oxfordien Crétacé inférieur Crétacé inférieur Georgien supérieur Georgien supérieur Dévonien Bathonien Hettangien Hettangien Bathonien
Provence Côte d'Azur	B. du Rhône Var Alpes Mmes	<u>Pennes-Mirabeau (Estaque)</u> Septèmes Simiane Collongue (Etoile) Marseille Mimet Salernes Cotignac Ville Croze Flassans sur Issole Beausoleil La Turbie Grasse	Jurassique supérieur (Kimméridgien) " " " " Barrémien Crétacé inf. (Urgonien) Jurassique supérieur Jurassique supérieur Jurassique supérieur " " sables dolomitiques Jurassique Jurassique Jurassique
Rhône-Alpes	Savoie Isère	Bourg-St-Maurice Voreppe	Jurassique Jurassique supérieur
Bourgogne	Côte d'Or Saône-et-Loire	Meursault Santenay St Aubin Gilly/Loire	Jurassique moyen et sup " " " " " " Viséen
Lorraine	Vosges Moselle	Auzainvilliers Frain Remoncourt Serecourt Girovillers sous Montfort Mirecourt Ramecourt Apach Sierck les Bains Hunting Kirschnaumen	Keuper Muschelkalk supérieur " " " " Keuper moyen " " " " " " " " " "
Champagne	Hte Marne	<u>Voisey</u>	Muschelkalk supérieur
Nord-P-d-C.	Nord Pas-de-Calais	Avesnes/Helpe <u>Dompierre/Helpe</u> Cerfontaine <u>Rety</u> <u>Elinghem</u> Marquise	Tournaisien-Viséen (carbonifère) Tournaisien Supérieur Dévonien (Frasnien) Jurassique
Pays de Loire	Mayenne	<u>Neau</u>	Dévonien
B.P.	Yvelines Oise Eure Seine-et-Marne	Meulan Mont Berny Nonancourt Lagny	Sables dolomitiques Crétacé

La meilleure solution est d'incorporer de la serpentine ou de la forstérite au moment de la calcination-frittage. Il se produit alors la réaction :



$(\text{CaO})_3 \text{SiO}_2$ est stable de 1 300 à 1 900°, le refroidissement rapide aussitôt le frittage évite sa dissociation. Mais cette préparation coûte cher (21 b).

Sinon la dolomie frittée doit être protégée par du goudron (c'est le pisé) puis comprimée en blocs protégés de l'humidité par du goudron -qui devaient être mis en place rapidement dans les fours mis en service aussitôt- Actuellement, les progrès effectués lors de la cuisson et les emballages plastiques permettent de les conserver 90 jours (6).

Tous ces inconvénients sont évités par l'emploi de giobertite et de magnésie, aussi la fabrication de dolomie frittée diminue-t-elle fortement.

3.3. CHARGES

Plus de la moitié des charges utilisées dans la fabrication des peintures, plastiques, papiers...dont elles diminuent le prix de revient proviennent de roches carbonatées dont 20 à 30 % de dolomies. Celles-ci donnent un aspect brillant aux résines. De plus, la magnésie est un retardateur de flamme. Comme tous les carbonates, elles diminuent les résistances aux chocs et à la rupture.

3.4. VERRE

Celui-ci contient de 0 à 4 % de MgO et 8 à 13 % CaO (70 à 73 % SiO₂ - 13 à 16 % Na₂O - 0 à 2 % Al₂O₃ - 0 à 2,5 % Fe₂O₃) (5 p. 53).

Au niveau de la fabrication du "bain", l'apport MgO est assuré par de la dolomie qui contribue également à celui en CaO fournie pour l'essentiel par du calcaire .

Cet apport en MgO :

- diminue le point de fusion
- augmente :.la résistance du verre aux changements de température
.la dureté des verres, la résistance à la compression
.les résistances aux acides et aux alcalis (23 p. 14)
.le lustre du verre

3.5. AGRICULTURE

La dolomie est utilisée soit crue soit calcinée pour :

- Fertilisation des sols des zones pauvres en Mg
 - . siliceux acides
 - . n'ayant pas eu de fumier depuis longtemps
 - . dans le cas d'une action trop marquée de la potasse

N.B. : l'emploi d'amendements magnésiens est à éviter dans les sols argileux (23 p. 12)

- Amendement pour cultures :

. Houblon - Luzerne - Betterave - Epinard et poireaux, réclament plus de 100 kg/ha. Les pertes moyennes annuelles sont de 50 kg MgO/ha.

- Correction et prévention des carences en Mg, élément indispensable à l'équilibre biologique végétal et animal - Mg est le seul élément métallique présent dans la chlorophylle.

3.6. FABRICATION DU MAGNESIUM

En France, la seule usine productrice de ce métal* est à MARIGNAC-31. Elle utilise la dolomie bajocienne exploitée à THEBE-65 située à 10 km. La dolomie frittée est réduite sous vide à 1 200° par du ferrosilicium en présence de bauxite (procédé magnetherm**). Mg distille et le reste passe en scorie silicatée. Cinq fours de 2 400 t Mg/an sont en service. La consommation électrique est 12 000 KW H/t Mg. Le kg de Mg en lingot revient à 10 F.

(La Norvège - Norsk Hydro est le plus gros producteur européen de Mg obtenu par électrolyse de MgCl₂ fabriqué à partir de 500 000 t de dolomie de BODO (A/S Norwegian Talc).

3.7. BATIMENT - GENIE CIVIL - VIABILITE

Certaines dolomies donnent lieu à la fabrication de granulats (fractions fines ≤ d minimum admissible dans les fours de calcination). D'autres (= dolomies blanches cristallines) sont utilisées pour la fabrication de granulés pour granito et comme pierres ornementales.

Cependant, dans le domaine du bâtiment et du génie civil, les utilisations principales concernent :

- les fillers (de dolomie) = fabrication des enrobés pour couche de surface en viabilité (voir 79 SGN 149 MTX)
- les chaux dolomitiques (= dolomies calcinées) = fabrication d'enduits et stabilisation des sols (voir 79 SGN 147 MTX)

* 9 000 t/an sur 250 000 dans le monde

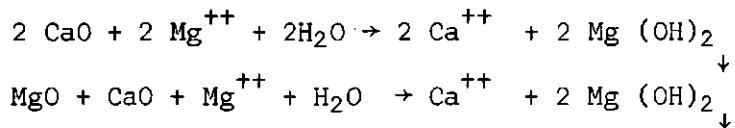
** mis au point à Marignac, procédé thermique non polluant, exporté aux U.S.A. (Alcoa) et en Yougoslavie (Magnorom)

3.8. FABRICATION DE MAGNESIE D'EAU DE MER

Il n'y a pas d'installation en France, (une était envisagée près de Boulogne vers 1970). La fabrication d'1 t de magnésie d'eau de mer calcinée nécessite l'emploi de 1,3 t de dolomie calcinée.

L'eau de mer contient 34 g/l de sels dissous dont 23 en NaCl et environ 2,1 g/l d'équivalent MgO. Son traitement par chaux ou dolomie calcinée provoque la précipitation de la magnésie car à 18° Mg (OH)₂ est soluble seulement à 9 mg/l tandis que Ca (OH)₂ l'est à 1,4 g/l.

Les réactions sont les suivantes :



L'utilisation de dolomie est préférable à la chaux puisque le même volume de produit calciné et d'eau de mer produit deux fois plus de magnésie.

3.9. AUTRES UTILISATIONS

- Abrasif doux pour dentifrice ~ 1 000 t/an
- Opacifiant en céramique
- Lit filtrant en dolomie pour épuration d'eaux
- Fabrication d'isolants à base d'amiante et de Mg (HCO₃)₂ obtenu par réaction de CO₂ sur de la dolomie calcinée ; CaCO₃ précipité est éliminé et la solution restante est concentrée (procédé Pattinson)

Remarques :

- . Le ciment Sorel est obtenu par mélange de MgO avec une solution MgCl₂ à 20° baumé qui durcit en quelques heures et sert à la fabrication de planchers des wagons.
- . La kiésèrite MgSO₄, H₂O sous-produit des sels de potasse exploités en Allemagne sert :
 - de charge pour coton - soie - papier
 - pour le mordançage en teinturerie
 - de stabilisateur de barbotines d'émail sur tôle (2 g/l)
 - pour l'agriculture (voir NF U 44-202 Déc. 75)

4 - SPECIFICATIONS ET CRITERES DE SELECTION

4.1. PRINCIPALES SPECIFICATIONS PAR SECTEUR D'UTILISATION

Il n'existe pas de normes précises concernant les dolomies et produits dérivés, cependant pour les diverses utilisations des spécifications sont exigées.

4.1.1. SIDERURGIE - ACIERIE

Haut-fourneau : l'élaboration de la fonte nécessite l'emploi de matériaux magnésiens généralement incorporés dans les agglomérés

- Caractères physiques :

- . Dolomie crue : incorporée directement en morceaux elle doit avoir une granulométrie comprise entre 20 et 80 mm et une résistance* à la compression, supérieure à 400 kg/cm²
- Pour la fabrication d'agglomérés sa granulométrie doit être voisine de 1 mm et sa résistance est sans importance.
- . Dolomie calcinée, uniquement utilisable à l'agglomération.

- Caractères chimiques :

Pour haut-fourneau, une dolomie crue contenant 6 % SiO₂ et 4 % Al₂O₃ est convenable, elle ne doit pas contenir d'éléments nocifs S-P-K-Na-Zn-Cu ; il en est de même pour les dolomies calcinées. Les dolomies crues utilisées en France titrent entre 18 et 21 % MgO et 28-31 % CaO.

Aciérie

- Caractères physiques : la dolomie crue n'est plus utilisée

La dolomie d'enfournement en morceaux a une granulométrie comprise entre 8 et 40 mm avec moins de 5 % < 2 mm, ou 5 et 30 mm avec moins de 10 % < 5 mm.

Broyée entre 0 et 1 mm, elle est injectée avec l'oxygène dans les convertisseurs (21 c p. 17)

- Caractères chimiques :

	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P.F.
%	≥ 37	≥ 55	≤ 3	≤ 1,6	≤ 1,5	< 2,5

Elle doit contenir encore moins d'impuretés que celle utilisée pour la fabrication de la fonte.

* La résistance à la chute et à la compression à chaud sont calculés à l'aide d'essais analogues à ceux utilisés pour la détermination de la résistance des granulats (voir fiche granulats 79 SGN 149 MTX), et entre autres, l'essai Los Angeles.

4.1.2. REFRACTAIRES*

La dolomie frittée utilisée contient un minimum de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 pour que le frittage soit possible à température convenable.

Les analyses d'une bonne dolomie frittée (21 b p. 11) et de celle fabriquée en France sont les suivantes :

	MgO	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	P.F.
%	26-37	56-58	< 4	< 2	< 1,5
%	38-40	56-59	< 1	< 1	< 2,5

4.1.3. CHARGES**

Il semble que seules soient utilisées les dolomies crues.

- Caractéristiques physiques

- . Indice de réfraction 1,55 à 1,62
- . Blancheur >95 (filtre tristimulus, le kaolin le meilleur fait 87)
- . Finesse <400 μ mais très souvent <100 μ et même < 5 μ , grains en lamelles
- . Surface spécifique 0,2 à 10 m²/g
- . Indice d'huile (quantité d'huile de lin absorbée par 100 g, pâte restant cohérente) ~ 11 à 25
- . Densité réelle ~ 2,85 (apparente jusqu'à 0,30)
- . Abrasivité faible

- Caractéristiques chimiques

- . Analyse moyenne de produits pyrénéens (21 d p. 4)

MgO %	CaO %	CO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	Insolubles HCl %	P.F. %
20-21,7	29-31	47,5	< 0,1	< 0,1	< 1	9-10

* La norme N.F. B 49-441 de mars 1948 fixe le mode d'analyse des produits réfractaires à base de MgO

** Pour les élastomères (caoutchouc + plastique) la N.F. T 45-005 d'août 65 concernant la craie peut servir de référence.

4.1.4. VERRE

La dolomie utilisée est généralement crue et sa granulométrie comprise entre 0,1 et 0,5 mm avec - de 25 % < 0,15 mm, - de 1 % < 0,84 mm - et 0 % < 1,2 mm. Elle doit être exempte de minéraux réfractaires, infusibles à la température de fusion des bains (1 300 à 1 500°) qui généralement sont grenats, sillimanite disthène, andalousite, staurotide, tourmaline, zircon, rutile, chromite, dont la proportion ne doit pas excéder 0,03 % dans les < 0,4 mm, 0,05 % dans les < 0,1 mm et 0,10 % dans les < 0,1 mm.

Elle ne doit pas contenir non plus d'éléments colorants : moins de 0,04 % Fe₂O₃ pour les verres très blancs et de 0,1 % Fe₂O₃ pour les verres blancs ; il en est de même pour Cr, Mn, Va, Co, Cu, Pb.

L'analyse moyenne des dolomies françaises utilisées est la suivante :

MgO %	CaO %	CO ₂ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %
19,5-21	29-36	40-48	< 0,3	< 0,7	< 0,1

4.1.5. AGRICULTURE (Norme NF U 44-001 Août 1974)

Dolomie crue, calcinée, vive ou éteinte, sont utilisées en 4 granulométries :

1	Pulvérisée	= 99 % < 1 mm 80 % < 315 µ
2	Broyée	= 80 % < 5 mm
3	Concassée	= granulométrie > 5 mm
4	Granulée	= pulvérisée agglomérée

Les teneurs en % minimales en MgO et CaO + MgO des amendements magnésiens sont de 17 et 40 pour dolomie, 16 et 70 pour chaux magnésienne vive, 12 et 50 pour chaux magnésienne éteinte. Ces teneurs sont largement inférieures à celles des dolomies exploitées en France qui titrent plus de 19 % MgO.

4.1.6. MAGNESIUM

La dolomie doit avoir les caractéristiques de la dolomie frittée avec Al, Fe, Mn et Cu très faibles.

4.1.7. BATIMENT - GENIE CIVIL - VIABILITE

. Granulats : spécifications et Normes en vigueur font l'objet de Memento GRANULATS 79 SGN 149 MTX

. Traitement des sols : voir CALCAIRES INDUSTRIELS 79 SGN 147 MTX

4.1.8. MAGNESIE D'EAU DE MER

Ce produit très pur doit être élaboré avec une dolomie calcinée pulvérisée. Cette dolomie doit être très riche en MgO et dépourvue de SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ qui conduisent à la formation de silico aluminoates Mg et Ca lors de la calcination. Après celle-ci la dolomie est pulvérisée, mise en pulpe, puis classifiée pour en éliminer les impuretés avant d'être mélangée à l'eau de mer elle-même filtrée et débarrassée de son bicarbonate CaH₂ (CO₃)₂.

La dolomie d'Hartlepool (Angleterre) utilisée à cette fabrication contient moins de 0,5 % SiO₂, 0,2 % Al₂O₃ et 1 à 1,5 % Fe₂O₃.

4.2. CRITERES DE SELECTION

Les emplois de la dolomie sont multiples, depuis les granulats routiers jusqu'aux excipients pharmaceutiques.

La dolomie compacte blanche est le matériau idéal qui peut répondre à toutes les spécifications.

Un gisement susceptible de pouvoir répondre à la majeure partie des emplois pourra supporter des coûts (extraction, valorisation, transport) relativement élevés.

La plupart des gisements exploités sont des lentilles et des couches inclinées dont le recouvrement au départ est quasi nul, toutefois la couche altérée est d'épaisseur variable.

Compte-tenu de leur mode de formation et du contexte structural de la roche épigénisée, la plupart des gisements ont une géométrie complexe. Dans les gisements de l'ère primaire, et éventuellement ceux du secondaire, fortement tectonisés et fracturés, sont à craindre les phénomènes de Karst et l'ensemble des phénomènes d'altération liés.

Il en résulte que les critères de sélection sont à définir au coup par coup.

Tous les gisements actuellement en exploitation affleuraient largement lors de leur ouverture, et la dolomie industrielle voyage bien.. La Mayenne par exemple ravitailler la sidérurgie du Nord, l'Aude alimente en dolomie de charge toute la France et l'étranger, les Bouches-du-Rhône et la Lozère en dolomie verrière toute la France.

Les carrières les moins importantes, c'est-à-dire, celles axées sur les dolomies de charge, susceptibles d'une valeur ajoutée très élevée (x10 à 50) extraient # 50.000 t/an. Les plus grosses exploitations axées sur la sidérurgie # 500.000 t/an.

Les carrières ouvertes pour la production exclusive de produits d'amendement ont des capacités # 50.000 t/an. (les valeurs ajoutées y sont en général faibles)

Par ailleurs, l'évolution de l'industrie, en particulier de la sidérurgie qui commence à utiliser des chaux pulvérulentes, risque de modifier le concept de préparation actuelle des dolomies calcinées. En effet, celles-ci utilisées essentiellement en morceaux sont fabriquées en fours droits ou tournants à partir d'un matériau obligatoirement compact et résistant.

La dolomie calcinée pulvérulente en est obtenue par broyage alors qu'elle peut être élaborée directement et à moindre coût à partir d'une dolomie brute friable calcinée obligatoirement en fours "flash" ou à lits fluidisés.

Les critères de sélection préalables à l'ouverture d'une exploitation sont, d'une part liés aux caractéristiques du gisement, et d'autre part, à celles de la matière brute.

4.2.1. CRITERES DE SELECTION LIES AU GISEMENT (26)

- . Taux de couverture réduit*, # 1/10^e, celle-ci comprenant la zone altérée et décomprimée de surface
- . Réserves permettant au moins 20 ans d'exploitation
- . Homogénéité constante physiquement (fracturation, pollution, humidité) et chimiquement (teneur MgO et éléments dévalorisants)
- . Existence d'un marché certain et important pour un secteur industriel au moins (sidérurgie par exemple) d'autant plus fructueux si le gisement en est plus proche. Toutefois, l'éventualité d'alimenter d'autres secteurs en développement peut modifier ce concept : par exemple, un contexte géologique acide voisin (granitique, siliceux) susceptible de vouloir profiter régulièrement et durablement de dolomie agricole de moindre valeur peut conduire à décaler la recherche à sa proximité. Il en sera de même pour satisfaire le besoin éventuel de filler routier dont le prix de revient est moins élevé que celui de fillers éruptifs, métamorphiques ou quartzitiques.

4.2.2. CRITERES DE SELECTION LIES A LA MATIERE BRUTE

- physiques : la dolomie, sauf celle destinée aux charges, ne doit pas être friable et avoir une résistance à la compression supérieure à 400 kg/cm² pour être apte à la calcination. Par contre, pour les charges, la dolomie doit être blanche.

* Cependant en R.F.A. la dolomie triasique est exploitée en souterrain à WELLEN. Pourtant cette dolomie calcinée ne semble pas avoir de meilleures caractéristiques chimiques que celle produite en Mayenne.

- chimiques : la constance des teneurs en divers éléments est primordiale. Les dolomies résultant généralement du remplacement secondaire de Ca par Mg, les teneurs en MgO varient ; aussi, les sondages et analyses doivent être nombreux pour s'assurer de l'homogénéité chimique de réserves exploitables suffisantes. Selon leur destination et après criblage sommaire avant concassage primaire le matériau brut doit répondre aux analyses suivantes :

Dest.	%	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K-Na-Zn-CO-Cu-Cr
Sidérurgie : Haut-Fourneau Convertisseur		>18 >19	>28 >29	6 <1,5	4 <0,8	<0,8	ε ε
Réfractaires		>19	>29	<1		2	ε
Charge		>20	>29	ε	<0,1	<0,1	ε
Verrerie		>19,5	>29	<0,3	<0,7	<0,1	ε
Agriculture		>17	>23	-	-	-	-
Magnésium		>19	>29	<1,5	ε	ε	ε
Granulats							
Magnésie eau de mer		>19	>29	<0,5	<0,2	<1	ε

5 - MODES DE TRAITEMENT DE LA DOLOMIE

5.1. PREPARATION DES CRUS COURANTS

L'abattage du matériau brut et son traitement sont analogues à celui des granulats de roches massives.

La dolomie saccharoïde friable utilisée pour le verre et les charges subit un broyage plus poussé que pour la fabrication de granulats.

La dolomie à grain fin et résistante subit une comminution analogue à celle des granulats, toutefois, les fractions sont différentes. Les plus fins sont rebroyés généralement pour la production de fillers ou d'amendements agricoles.

5.2. FABRICATION DES DOLOMIES DE CHARGE

Des broyeurs sécheurs à percussion équipés de grilles et de cyclones (ou sélecteurs pneumatiques) permettent d'obtenir des poudres tout en éliminant les produits durs (quartz surtout).

Ces poudres peuvent ensuite subir un post-traitement avec des adjuvants destinés à faciliter leur incorporation dans les huiles, plastiques et caoutchouc. (15 et 21 d)

5.3. FABRICATION DE LA DOLOMIE CALCINEE OU FRITTEE

Celle-ci résulte de la décarbonatation, convenable seulement à partir de morceaux compris entre 20 et 140 mm, chauffés à 1 200° environ en fours verticaux, au gaz, fuel n° 2 ou coke à faible teneur en soufre. Les inférieurs à 20 mm risquent de donner trop de fines qui bourrent et nuisent à une circulation homogène des gaz chauds ou partent dans les fumées. Les fours tournants traitent une granulométrie plus fine (2 à 15 mm). La dolomie calcinée a une porosité très élevée (50 %).

La dolomie frittée (ou calcinée à mort) réclame une température de 1 800 à 2 000°C pour fondre les impuretés silicatées qui agglomèrent les grains de dolomie calcinée. Celle-ci, en même temps perd sa porosité, se resserre et gagne en cohésion, qualité nécessaire pour la fabrication de briques ou de pisé de projection.

La dolomie d'enfournement n'est que légèrement frittée à 1 300° pour acquérir une cohésion minimale sans perdre de sa réactivité, celle-ci est proportionnelle à la porosité.

Le frittage a généralement lieu en four vertical au coke ou en four tournant au fuel ou au gaz.

6 - PRODUITS DE SUBSTITUTION

Selon les domaines d'utilisation, la dolomie a des concurrents variés.

6.1. SIDERURGIE

Olivine, forstérite (SiO_2 , 2 MgO) et dunite remplacent souvent la dolomie au haut-fourneau. Elles offrent les avantages suivants :

- . Perte au feu faible 2 % au lieu de 40 % pour la dolomie (gain d'énergie)
- . Agent de collage efficace pour la fabrication des agglomérés
- . Neutralisation des alcalins qui provoquent accrochages et prises en masse

Toutefois, elles coûtent plus cher (~90 F/t) et jusqu'à présent sont entièrement importées.

6.2. REFRACTAIRES

Les produits magnésiens sont les seuls à ne pas être attaqués par l'acier et la fonte en fusion. La dolomie ne peut être remplacée que par la magnésie (durée de vie plus longue) et la forstérite (uniquement dans les zones les moins chaudes des fours et cubilots).

6.3. CHARGES

Calcite - Craie - Kaolin - Talc - Wollastonite - Syénite néphélinique - toutefois, au moins en France, hormis les deux premiers, les autres, une fois micronisés, coûtent plus cher que la dolomie.

6.4. VERRERIE

Giobertite - Magnésie néanmoins plus coûteuses
Kiésérite qui apporte SO₃ en plus
Forstérite pure pourtant moins fusible

6.5. AGRICULTURE

. Calcaire : cependant la dolomie est préférable car elle apporte Mg indispensable à la synthèse de la chlorophylle et au métabolisme animal.

. Kiésérite : Mg SO₄, H₂O naturelle (minima 25 % MgO et 50 % SO₃) - Sulfate Mg recristallisé MgSO₄, 7H₂O - sel d'Epsom essentiellement MgSO₄, nH₂O (minima 15 % MgO, 30 % SO₃). (voir NF U 44-202-Décembre 75.) ont l'avantage d'apporter du soufre en plus de MgO.

6.6. FABRICATION DU MAGNESIUM

Il semble que la dolomie soit la seule source primaire puisque le chlorure MgCl₂ qui, électrolyisé, produit Mg (procédé appliqué en Norvège) est fabriqué à partir de dolomie.

6.7. BATIMENT - GENIE CIVIL - VIABILITE

La dolomie est concurrencée par tous les autres concassés donnant des produits satisfaisant aux mêmes Normes (voir 79 SGN 149 MTX).

6.8. DOLOMIE D'EAU DE MER

Calcaire très pur, bien que le rendement en MgO/m³ d'eau de mer soit plus faible de moitié, toutefois le même volume d'eau de mer peut être traité par un tonnage plus faible de chaux.

Théoriquement 56 t de CaO (chaux) précipitent 57 t de Mg(OH)₂ à partir de 20 000 m³

et 95 t de CaO + MgO (dolomie calcinée) 114 t à partir de la même quantité d'eau.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- 1 - La dolomie - Nature, formation, variétés, applications - Gisements français - V. CHARRIN - *Chimie et Industrie* - Vol. 73 n° 1 - janvier 50 - p. 149 à 155 -
- 2 - Les dolomies - Une revue - A. MICHAUD - *Bull. Serv. Géol. Als. Lor.* 22-1-Str. 1969 - 92 p.
- 3 - Composition chimique dolomies du Trias Est B.P. - N. DESPREZ - *Bull. Colloque Trias - 1960-6* - 12 p.
- 4 - Ressources en dolomies et en feldspath en Languedoc-Roussillon - L. COUBES - Note SGR/LRO - 1975 - 9.p.
- 5 - L'industrie de la verrerie - C. MILLOT - CIAM. 1977 - p. 6 à 9 et 15-16 -
- 6 - Renseignements - PETIN (DEM)
- 7 - DDE/DEM - N° 2 247/756 du 7.7.77 -
- 8 - Rapport annuel 71 - G. 3M - Tome 2 - 418 et 419 -
- 9 - STISI - 1974 -
- 9 bis - Industries des produits de Carrières - R.G. CHAMPAGNE - *Equipement Mécanique* janvier 79 - p. 25 -
- 10 - Gisements de gibertite en Hte et Basse Navarre - G. VIE - *Ind. Céram.* février 69 - n° 615 -
- 11 - Magnésite and related minerals - *Ind. Min. and Rocks* - 4ème édition 1975 -
- 12 - Magnesia - *Ind. Min. Septembre 77* - p. 31-55 -
- 13 - Dolomite - *Ind. Min. Février-Mars 76* - 15 à 28 et 25 à 35 -
- 14 - Dolomite and its products - W.C. GILPIN - Steetley - 1er Congrès International - *Minéraux industriels* -
- 15 - Ind. Mls as fillers in Plastics - J. KRIENS - *Indusmin* - 3ème Congrès International - *Minéraux industriels* -
- 16 - Carbonates de charges - J.J. PREDALI - DGRST/BRGM - Mars 75 - n° 737 1442 -
- 17 - Livraisons d'amendements calcaires à l'agriculture en 1976 - D. LAVRAY (INSEE) (cahier n° 36 - sept/oct 77 - Extrait cahiers stat.agricole - Ministère Agriculture)
- 18 - Substances Utiles région Pays de Loire - 76 SGN 002 BPL -
- 19 - Produits réfractaires et isolants et essais - p. 50 à 57 - Y. LETORT et L. HALM (CESSID) - 1953 -

- 20 - 4ème Congrès Industriel de la chaux 21-22-1978 - HERSHEY - Pa - U.S.A. -
• Mise au point d'un four de calcination Eclair pour fabrication de chaux et dolomie - COHEN et LAWALL - Fuller Co. U.S.A. -
• L'utilisation de la chaux vive pour le frittage des agglomérés de Minerai de fer (fabrication de chaux en lit fluidisé) - HANADA - Yoshizawa Lime Industry - Tokyo -
- 21 - Techniques de l'Ingénieur (a) M.1 760 p. 16 - (b) M.1 880 p. 3 et 11 à 13 - (c) M.1 995 p. 9-15 et 17 - (d) A.3 220-3 221 -
- 22 - Nouvelles exigences relatives aux qualités des chaux - F.D. DURST (Zement-Kalk-Gips - 7. 1973)
- 23 - Les Utilisations de la dolomie - Y. BERTON - N. TOUTIN - Décembre 66 - DS. 66. B 37 -
- 24 - Les produits réfractaires basiques.... Sidérurgie - L. LECRIVAIN - L'Industrie céramique 3.79 - p. 167 à 171 -
- 25 - Visite USINOR (Denain et Dunkerque) - Utilisation minéraux Mg en Ht-Fourneau - M. GRES - juin 79 -
- 26 - Méthode de prospection des gisements rocheux - M. RAT et C. ARCHIMBAUD - Equipement Mécanique - Avril 79 - p. 43 à 52 -