



Ministère de l'Industrie,
des Postes et Télécommunications
et du Commerce extérieur

DOCUMENT PUBLIC

mémento roches et minéraux industriels

andalousite, disthène, sillimanite

C.H. Spencer

décembre 1994
R 38211

numéro de référence P 10480002



Étude réalisée dans le cadre des
actions de Service public du BRGM

94 - G - 152

BRGM
DIRECTION DE L'EXPLORATION ET DES PROCÉDÉS
Département des Procédés et Analyses

BP 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 02

Tél.: (33) 38 64 34 34

Mots clés : Silicate d'alumine, Schiste cristallin, Pegmatite, Quartz, Industrie réfractaire, Production française, Production mondiale, Marché.

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

SPENCER C.H. (1994) - Mémento roches et minéraux industriels : andalousite, disthène, sillimanite. Rap. BRGM R 38211, 46 p., 14 fig., 10 tabl.

RESUMÉ

L'andalousite, le disthène et la sillimanite, sont trois minéraux naturels, polymorphes du silicate d'alumine anhydre de formule $Al_2O_3SiO_2$. Ils sont largement répandus dans l'écorce terrestre, principalement dans les roches alumineuses d'origine métamorphique comme les schistes cristallins ainsi que dans les filons de pegmatite et de quartz qui traversent ces roches. Relativement denses, ils peuvent aussi se concentrer dans des gisements de type secondaire, tels que des sables de plage et des alluvions fluviales et constituer ainsi parfois des réserves importantes. Cependant les concentrations économiques d'andalousite, de disthène ou de sillimanite sont assez rares.

L'industrie réfractaire est l'unique consommateur de toute la production de ce groupe de minéraux (que l'on désignera par "groupe de l'andalousite") dans le monde. En effet, ils ont la propriété de se convertir en mullite et quartz à température élevée. Ces minéraux peuvent donc être considérés comme étant des "minerai" de la mullite qui se trouve rarement à l'état naturel. Celle-ci, en raison de sa résistance mécanique et chimique et son faible coefficient d'expansion, est le constituant essentiel des briques pleines ou isolantes et des pâtes réfractaires à haute teneur en alumine. Ces produits sont utilisés en grandes quantités, surtout en sidérurgie, aciérie et fonderie mais aussi en cimenterie, verrerie, céramique etc., en raison des températures élevées (matériaux en fusion).

Au plan des ressources naturelles, la France est relativement privilégiée car le seul gisement de taille économique de l'Union Européenne (hormis la production très modeste de la Suède et de l'Espagne) se trouve à Glomel (Côtes-d'Armor). De plus, il s'agit d'andalousite qui est généralement la plus recherchée par l'industrie du fait de sa stabilité dimensionnelle à l'échauffement, offrant ainsi la possibilité d'utilisation directe dans des produits réfractaires sans calcination préalable. Le disthène au contraire change de volume à température élevée et nécessite donc une calcination préalable à 1554 °C, dont le coût est loin d'être négligeable.

A la fin des années 80, la production mondiale de ces minéraux était estimée à environ 740 000 t, dont 340 000 t d'andalousite, 380 000 t de disthène et 20 000 t de sillimanite. Depuis, ce secteur a été durement touché par la récession économique ; par exemple, le maintien du niveau des prix s'est traduit par une baisse de 33 % de la production mondiale d'andalousite entre 1989 et 1993. En raison de l'érosion des marges bénéficiaires, on assiste à une concentration des sociétés exploitantes. Les perspectives à long terme sont cependant bonnes car, en raison du renouvellement réduit des produits réfractaires, conséquence des améliorations technologiques constantes concernant leur longévité, il est fait de plus en plus appel à des produits à haute teneur en alumine, tels que l'andalousite, qui est substituée aux argiles réfractaires et aux chamottes.

La France produit entre 50 000 et 60 000 t/an d'andalousite. La société à capitaux français DAMREC (filiale de IMETAL), déjà propriétaire de l'exploitation de Glomel, a acquis au début des années 90 trois mines d'andalousite en Afrique du Sud : cette société contrôle actuellement environ 60 % du marché mondial de ce produit.

Les principaux critères de sélection pour la recherche de nouveaux gisements sont une teneur assez élevée du minerai de départ (> 10 %) afin de concentrer le produit pour un coût de

traitement acceptable et la possibilité de produire un concentré avec $\text{Al}_2\text{O}_3 > 58\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 2\%$.

Comme c'est généralement le cas pour les roches et minéraux industriels, les prix pratiqués sur les différents marchés peuvent varier selon les quantités et les qualités achetées, les délais de livraison, la distance et les moyens de transport utilisés, etc. Les prix sur le marché mondial (par tonne) varient, selon la teneur en alumine, entre 150 \$US (andalousite du Transvaal FOB Afrique du Sud) à 190 £St (sillimanite sud-africaine CIF Londres). Les acheteurs en France restent très discrets sur les tarifs pratiqués : livré à l'usine, le prix pour la meilleure qualité d'andalousite française de Glomel (Kerphalite F, $> 59\% \text{Al}_2\text{O}_3$) pourrait atteindre 2 500 F/t.

TABLE DES MATIÈRES

1. DEFINITION	9
2. GEOLOGIE ET GISEMENTS.....	11
2.1. Généralités géologiques	11
2.2. France et Union Européenne	13
2.2.1. Gisements exploités.....	13
2.2.2. Gîtes et indices	13
2.3. Autres régions du monde.....	15
2.3.1. Etats-Unis.....	15
2.3.2. Brésil	15
2.3.3. Afrique du Sud.....	15
2.3.4. Inde.....	16
2.3.5. Australie	17
2.3.6. Chine	17
3. EXPLOITATION	19
3.1. L'exploitation de la carrière de Glomel (Côtes-d'Amor)	19
3.2. Les exploitations dans le monde	20
4. TRAITEMENT	21
4.1. L'usine de Glomel	21
4.1.1. Broyage autogène.....	21
4.1.2. Séparation magnétique à haute intensité en voie sèche.....	22
4.1.3. Enrichissement gravimétrique par liqueur dense	23
4.1.4. Attrition	23
4.1.5. Traitement final.....	23
4.2. Exemple de traitement de minerai d'andalousite en Afrique du Sud	24
4.3. Exemple de traitement de minerai de disthène	24
4.4. Exemple de traitement de minerai de sillimanite en Chine	24
5. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	25

6. SECTEURS D'UTILISATION ET SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES	29
6.1. L'industrie des réfractaires	29
6.1.1. Les produits façonnés denses	29
6.1.2. Les produits façonnés isolants	30
6.1.3. Les produits non-façonnés	30
6.2. Normes	31
6.3. Applications industrielles.....	32
7. ASPECTS ECONOMIQUES	33
7.1. Marchés français et européen.....	33
7.2. Marché mondial.....	37
7.3. Prix	39
8. MATERIAUX DE SUBSTITUTION	41
8.1. Mullite synthétique.....	41
8.2. Bauxite réfractaire	43
BIBLIOGRAPHIE	45

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 - Carte géologique et carte de localisation du gisement de Glomel (22).
- Fig. 2 - Présentation schématique de la carrière d'andalousite de Glomel (22).
- Fig. 3 - Vue des gradins de la carrière de Glomel (octobre 1994) ; tracto-pelle et brise-roches.
- Fig. 4 - Schéma de traitement simplifié de l'usine d'andalousite, Glomel (22).
- Fig. 5 - Diagramme de phase du système Al_2SiO_5 .
- Fig. 6 - Comparaison entre les volumes des exportations et des importations françaises de minéraux du groupe de l'andalousite (1988 à 1993) d'après les statistiques douanières.
- Fig. 7 - Comparaison entre les valeurs des exportations et des importations françaises de minéraux du groupe de l'andalousite (1988 à 1993) d'après les statistiques douanières.
- Fig. 8 - Destinations des exportations des minéraux du groupe de l'andalousite (1988 à 1993).
- Fig. 9 - Pays destinataires et tonnages d'andalousite (et d'autres minéraux du groupe) exportés par la France entre 1991 et 1993, d'après les statistiques douanières.
- Fig. 10 - Origine et quantités de minéraux du groupe de l'andalousite importés en France entre 1991 et 1993, d'après des statistiques douanières.
- Fig. 11 - Evolution de la valeur des importations et des exportations de minéraux du groupe de l'andalousite entre 1988 et 1993, d'après les statistiques douanières.
- Fig. 12 - Répartition de la production mondiale des minéraux du groupe de l'andalousite (d'après les statistiques du BGS) en 1989.
- Fig. 13 - Production mondiale de minéraux du groupe de l'andalousite de 1985 à 1993.
- Fig. 14 - Diagramme des phases du système $SiO_2 - Al_2O_3$.

LISTE DES TABLEAUX

- Tabl. 1 - Gîtes et indices bretons d'andalousite, sillimanite et disthène (d'après M. Delfau et M. Duhamel, 1985).
- Tabl. 2 - Production et contexte géologique des gisements d'andalousite et sillimanite en Afrique du Sud (d'après P.W. Harbin et R.L. Bates, 1990).
- Tabl. 3 - Exemples de compositions chimiques de minéraux du groupe de l'andalousite de pays autres que la France.
- Tabl. 4 - Composition chimique moyenne des trois qualités de "kerphalite" (andalousite de Glomel, Côtes-d'Armor).
- Tabl. 5 - Classification des produits réfractaires façonnés denses selon la norme ISO 1109.
- Tabl. 6 - Tableau des applications industrielles de produits élaborés à partir de minéraux du groupe de l'andalousite.
- Tabl. 7 - Principales sociétés françaises utilisatrices d'andalousite et de ses dérivés avec des indications de la consommations.
- Tabl. 8 - Statistiques de production de minéraux du groupe de l'andalousite entre 1985 et 1993.
- Tabl. 9 - Principales sociétés productrices de mullite synthétique.
- Tabl. 10 - Spécifications de quelques bauxites réfractaires (après calcination).

1. DEFINITIONS

Les minéraux andalousite, disthène et sillimanite sont ici regroupés sous le terme "groupe de l'andalousite". Celui-ci est souvent appelé "groupe de la sillimanite" par les anglo-saxons du fait que les premières importations anglaises de silicate d'alumine étaient constituées de sillimanite provenant des Indes. En revanche, aux Etats-Unis la tendance est de l'appeler "groupe de la kyanite (= disthène)" car l'Amérique du Nord est bien pourvue en gisements de ce minéral : l'industrie réfractaire américaine raisonne donc en termes de "kyanite".

Dans le passé, on a également associé à ces minéraux la topaze ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH.F})_2$), la dumortière ($\text{Al}_7(\text{BO}_3)_5\text{SiO}_4)_3\text{O}_3$) et la pinité.

L'origine du nom "andalousite" fait référence à l'Andalousie, au sud de l'Espagne. L'autre nom du disthène (littéralement "deux duretés"), la "cyanite" (kyanite en anglais) trouve son origine dans le mot grec "κϰανος" (kyanos) rappelant sa couleur bleue. La sillimanite a pris son nom d'un professeur américain du 19ème siècle appelé Silliman.

Soumis à de fortes températures, les minéraux du groupe de l'andalousite (de composition chimique Al_2O_3 63,1 % et SiO_2 36,9 %) se décomposent en un mélange de cristobalite (variété de silice) et de mullite ($\text{Al}_9\text{Si}_3\text{O}_{19,5}$). La décomposition du disthène commence à 1100 °C avec une augmentation de volume de 18 % avant sa décomposition totale à 1420 °C. Pour l'andalousite et la sillimanite, leur décomposition commence à environ 1450 °C et se termine vers 1600 °C avec peu de changements volumétriques. Au niveau des applications industrielles, on peut incorporer l'andalousite et la sillimanite directement dans une brique réfractaire en attendant que la mullite se forme *in situ* après sa mise en place dans l'installation. En revanche, le disthène, en raison de son augmentation de volume, doit impérativement subir une étape de calcination (formation de mullite) avant d'être incorporé dans la brique.

La mullite a été identifiée pour la première fois dans un contexte de métamorphisme de contact dans l'île de Mull en Ecosse, qui lui a donné son nom. Cependant, elle n'a jamais été découverte dans des gîtes de taille suffisante pour être exploitable.

2. GÉOLOGIE ET GISEMENTS

2.1. GENERALITES GEOLOGIQUES

Les minéraux du groupe de l'andalousite sont issus de processus de métamorphisme et sont utilisés par les géologues comme indicateur des conditions de température et de pression des faciès métamorphiques. Ceci est particulièrement le cas pour le disthène qui est caractéristique des conditions d'enfouissement en grande profondeur dans l'écorce terrestre, par exemple lors de la formation des chaînes de montagnes. Souvent, le disthène et la sillimanite se rencontrent dans des roches à caractère cristallin ayant subi des déformations importantes (plis, failles, etc.). En revanche, l'andalousite se forme à des températures élevées mais à des pressions plus faibles, proches des conditions de surface. C'est ainsi qu'en Afrique du Sud, des gisements d'andalousite se sont formés dans des shales subhorizontaux ayant subi relativement peu de déformations mais chauffés par une intrusion de type plutonique sous-jacente (intrusion basique en forme de sill du Bushvelt Complex).

En raison de leur densité et de leur dureté assez élevées, et de leur grande stabilité chimique, les minéraux du groupe de l'andalousite peuvent également se trouver dans des alluvions, colluvions ou éluvions. En effet, l'andalousite est exploitée en Afrique du Sud dans des gisements alluvionnaires situés à proximité des gîtes primaires, à Groot Marico - Zeerust et dans la zone de Lydenburg. Au Brésil, le disthène de l'état de Minas Gerais est un produit résiduel de l'altération superficielle.

En ce qui concerne le disthène, on distingue les conditions de gisement suivantes :

- le disthène massif. Il a été surtout exploité en Inde et, dans une moindre mesure, en Géorgie (USA) mais il semblerait que les gisements de ce type soient d'extension très limitée ;
- l'association disthène/quartzite. Au contraire du premier type, les associations de type disthène/quartzite présentent un plus grand intérêt économique car les teneurs en impuretés (ferromagnésiens) sont généralement relativement modestes ;
- le disthène dispersé dans des schistes et des gneiss issus d'un métamorphisme intense. Les gîtes de ce type sont très répandus, avec parfois des teneurs dépassant 20 %. Cependant, leur traitement peut poser des difficultés ;
- enfin, on peut rappeler que l'exploitation de disthène aux Etats-Unis a commencé par la valorisation de boulders de "kyanite" dans les montagnes des Appalaches.

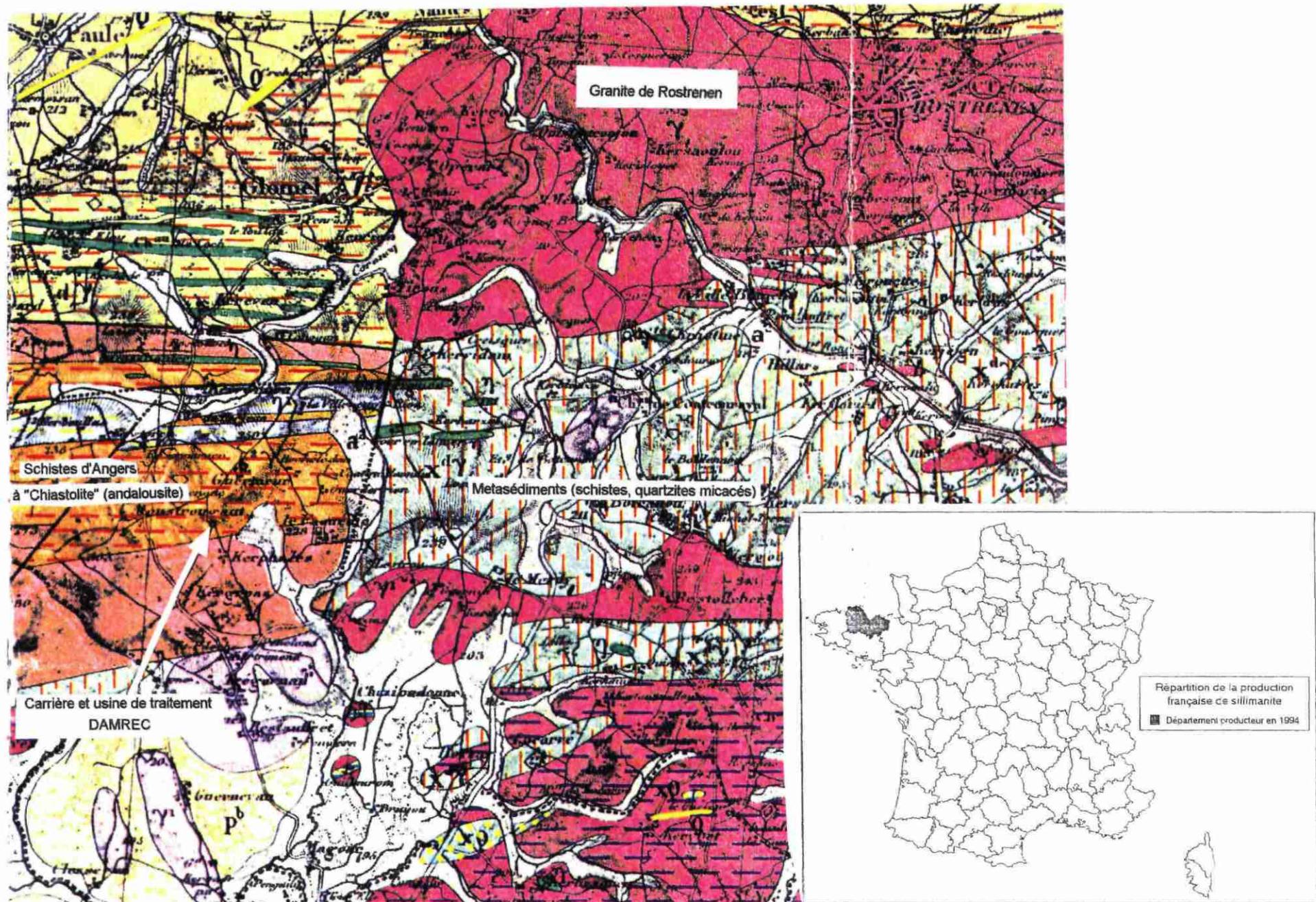


Fig. 1 - Carte géologique et carte de localisation du gisement d'andalousite, près de Glomel (22)
(extraite de la carte géologique de la France n° 73 - 1/80 000 - Châteaulin)

2.2. FRANCE ET UNION EUROPEENNE

2.2.1. Gisements exploités

L'andalousite est pratiquement le seul minéral constituant des gisements de taille économique en France, mais également au sein de l'Union Européenne. Le seul gisement exploité est en effet situé sur la commune de Glomel (Côtes-d'Armor) à 80 km au sud du port de Saint-Brieuc (fig. 1).

Les schistes à intercalations de bancs de quartzite dans lesquels se trouve le gisement appartiennent à la formation des Schistes d'Angers, d'âge ordovicien : ces schistes sont recoupés par des filons de dolérite et de kersantite et sont métamorphisés par le granite de Rostrenen. Ce métamorphisme de contact engendre la cristallisation d'andalousite "kerphalite" par référence au hameau de Kerphalès, situé à proximité de ce gisement.

La carrière est ouverte sur le flanc nord d'un grand synclinal d'axe est-ouest, dans deux petits anticlinaux dans lesquels l'andalousite est particulièrement abondante. L'andalousite représente en moyenne 15 % en volume de la roche exploitée. Elle constitue des cristaux en forme de baguette à section carrée de 1 à 4 mm de côté et de quelques centimètres de long. Dans certains secteurs de l'exploitation, elle est altérée plus ou moins fortement en damourite. La gangue de la roche est composée de quartz, de biotite assez fine et de 0 à 2,5 % de pyrite.

En Suède, le gisement de disthène de Halsjoberg, dans le district de Vermland au centre du pays, est un quartzite précambrien qui contient en moyenne 30 % de disthène et localement jusqu'à 38 %.

En Espagne, on exploite des quantités assez modestes (de l'ordre de 2000 t/an) de disthène dans la région de El Pino-Touro dans la province de Coruña. Le disthène se trouve en blocs à la surface ou enfouis dans des graviers.

2.2.2. Gîtes et indices

En France, de nombreux autres gîtes d'andalousite, sillimanite et disthène ont été recensés en Bretagne (tabl. 1).

Des gîtes de disthène ont été également repérés dans la partie méridionale de la France :

- sur la feuille de Saint-Tropez - cap Lardier de la Carte géologique de la France à 1/50 000, au lieu-dit "La Mole", des micaschistes à intercalations de gneiss leptynitiques, quartzites et amphibolites constituant le groupe du cap Nègre forment un synclinal d'axe méridien dont le coeur est occupé par des micaschistes à disthène (Dumas, 1966). Les teneurs moyennes ont été évaluées entre 2 et 4 % (minéralisation disséminée et très irrégulièrement répartie) ;
- sur la feuille de Hyères-Porquerolles dans la commune du Lavandou (Var) à 1,5 km au nord de Cavalières des formations voisines de celles de la Mole forment une bande étroite enrichie en disthène, d'une puissance d'environ 40 m et située autour de La Rouvière (Dumas, 1966). Les teneurs ne dépassent pas 5 %.
- dans les environs de Saint-Etienne-de-Tinée plusieurs indices de pegmatite à disthène se présentant en grandes lamelles ont été observées au sein des gneiss de la série de Rabuons (Pierrot *et al.*, 1974).

Carte BRGM à 1/50 000	Commune	Lieu-dit	Minéralisation	Gîtologie
Baud	La Chapelle Neuve (56)	Talinez Kergueh Guernalain Kerendru Kerandun	disthène en gros nodules	micaschistes à staurotide
Belle-Isle-en-Terre	Plounevez-Moëdec (22)	Pont ar Guic	andalousite en baguettes dans le quartz ou en cristaux altérés dans les schistes	quartzites et schistes métamorphiques avec quartz en filonnets et nodules
	Louargat (22)	Goas al Lann	andalousite en grands cristaux altérés disséminés dans les schistes	schistes métamorphiques à quartz en filonnets
Bubry	Baud (56)	Coat-Ligne	disthène formant des nodules de quelques cm à plusieurs dm. Parfois cristaux isolés	micaschistes à staurotide
	Guenin (56)	La Haute-Haie	disthène en lamelles formant des nodules dans les micaschistes	micaschistes à minéraux recoupés par des pegmatites
		Kerscaouet	disthène en glandules	micaschistes à staurotide et disthène
Carhaix	Locarn (22)	La Boisière	andalousite abondante dans le greisen d'éponte, partiellement épigénisée par du mica blanc	filon de quartz aux épontes greisenisées, en bordure du granite de Quintin
Chateaulin	Landrévarzec (29)	Les Salles	disthène en gros amas dans des glandules de quartz et andalousite en lentille	schistes à lentille de silicates d'alumine
Elven	Billio (56)	Lestreha	andalousite en nodules constitués de gros cristaux	micaschistes
Josselin	Cruguel (56)	Ville-au-Lau	andalousite en gros cristaux constituant des nodules entourés de micas	micaschistes
	St-Allouestre (56)	Lostebrou	andalousite en gros cristaux formant des nodules	micaschistes avec granite proche
Lannion	Plestin-les-Grèves (22)	Roc'h Kerlaz	andalousite en gros cristaux dans quartz	auréole de métamorphisme de contact d'un granite non-affleurant
Morlaix	Plouigneau (29)	Le Glaira	andalousite en longs cristaux disséminés dans les schistes, présence de sillimanite fibreuse	schistes et quartzites
		Le Mur	andalousite en longs cristaux	idem
	Plourin (29)	Moulin-Vieux	andalousite et sillimanite	cornéennes en relation avec les pointements granitiques du sud de Morlaix
		Parc au Duc	andalousite et sillimanite	schistes métamorphiques paléozoïques
Plouay	Le Faouet (56)	Lambeleguic	andalousite en gros cristaux dans les nodules et disthène en lames près des épontes des lentilles quartzieuses	micaschistes à 2 micas comportant des nodules quartzieux
Plabennec	Plougin (29)	Guelet ar C'Hoat	sillimanite en glandules pouvant atteindre plusieurs dm	gneiss
Pontivy	Perret (22)	Salle des Rohan (près de l'étang)	andalousite en gros cristaux	schistes d'Angers métamorphisés par le granite de Rostrenen
	Plélauff (22)	Le Raguet	disthène en cristaux dans filonnets de quartz	schistes tachetés dévoniens
	St-Brigitte	Savello	andalousite en gros cristaux + biotite en petites paillettes	schistes gédinniens métamorphisés par le granite de Rostrenen
Questembert	Peaule (56)	Coueguello	andalousite en gros cristaux très phyllitisés	schistes briovériens au contact d'une apophyse du leucogranite de Questembert
Rosporden	Coray, Scaer, Tournay (29)		andalousite, sillimanite en lentilles volumineuses (500 kg)	micaschistes à staurotide
Vannes (Ile d'Arz)	Arradon (56)	Penboc'h	sillimanite en lits et lentilles avec biotite	gneiss

Tabl. 1 - Gîtes et indices bretons d'andalousite, sillimanite et disthène (d'après M. Delfau et M. Duhamel, 1985).

Un gîte de disthène a été également prospecté sur le plateau d'Aigurande (Massif central). Il existe en effet, un niveau de micaschistes contenant localement des lentilles (20 à 30 kg) de disthène parfois associé à un peu de corindon.

2.3. AUTRES REGIONS DU MONDE

2.3.1. Etats-Unis

Aux Etats-Unis, deux grandes régions sont riches en disthène :

- la région Piedmont des Appalaches où une bande assez étroite de quartzite à disthène s'étend entre la Géorgie et le sud-est de la Virginie en passant par les deux Carolines. Elle est connue sous les noms de "Little River Series" en Géorgie, "Carolina Slate Belt" et "Volcanic Slate Belt" en Virginie ;
- la région qui s'étend du sud-est de la Californie jusqu'au sud-ouest de l'Arizona (également quartzite à disthène).

Les exploitations existent seulement dans l'état de Virginie, dans les comtés de Buckingham et Charlotte, respectivement à Willis Mountain et à Baker Mountain. Le gisement de Willis Mountain comprend deux bandes titrant jusqu'à 40 % de disthène, formant les flancs d'un anticlinal long d'environ 2 km (Harbin et Bates, 1988). L'ensemble est inclus dans des schistes micacés et des gneiss.

Le gisement de Baker Mountain, situé à une vingtaine de kilomètres au sud-ouest du gisement précédent, est beaucoup plus altéré et le disthène se trouve en nodules associés avec du kaolin et de la limonite dans une couche d'environ 3 m d'épaisseur.

2.3.2. Brésil

Au Brésil, la production industrielle de disthène n'a commencé qu'en 1971 dans l'état de Minas Gerais à Andrelandia, localisé entre Rio de Janeiro, São Paulo et Belo Horizonte. La géologie régionale est dominée par une succession de quartzites, gneiss et schistes montrant une structuration régionale orientée nord-sud. L'altération superficielle des schistes et l'érosion ont formé des collines interfluviales, dans lesquelles un dépôt d'environ 2 m d'épaisseur renferme 25 % de disthène, 20 % de grenat, 15 % de muscovite, 10 % de quartz et 3 % d'oxydes de fer.

2.3.3. Afrique du Sud

L'Afrique du Sud est le plus grand producteur d'andalousite du monde avec un maximum de 284 000 t en 1989. Toutes les réserves sud-africaines se situent dans la partie septentrionale du pays, c'est-à-dire dans la province du Transvaal.

Le contexte géologique, la production et les producteurs de ce pays sont récapitulés dans le tableau 2.

Production	Nom de la mine et localisation	Groupe	Capacité et qualité de la production	Type de minerai
Andalousite	Groot Marico-Zeerust : Transvaal Oriental	Andrafax Mine, DAMREC	24 000 t/an d'un produit à 53 à 54 % Al_2O_3	Shales et schistes subhorizontaux devenant durs en profondeur ; minerai alluvionnaire à proximité, mélangé dans l'usine de traitement.
	Thabazimbi, Transvaal du nord-ouest	Weedon Minerals (Pty) Ltd.	130 000 t/an - 59 à 60 % Al_2O_3	Le minerai est le Timeball Hill shale, roche friable comprenant mica et 10 à 15 % andalousite formant un corps 100 m de large et 7 km de long.
	Secteur de Lydenburg ; Transvaal oriental Havercroft Mine:		(80 000 t/an à 59 à 60 % Al_2O_3 cumulé pour les mines non spécifiées	Daaspoort Shales ainsi que les alluvions et produits d'altération issus de cette formation (présence de la variété chiasolite).
	Annesley Mine	Rand London DAMREC	45 000 t/an	Daaspoort Shales Daaspoort Shales
	Matabatas Krugerspost Uityk	Lager Mining (Pty) DAMREC Lager Mining (Pty)	35 000 t/an	Magelisburg Shales Magelisburg Shales Timeball Shales
Sillimanite	Namaqualand, Province du Cap du nord	Pella Refractories	1 000 à 1 500 t/an	Le système de Kheis comprend des granites ayant intrudé des schistes alumineux ainsi que des grès et des dolomies. La sillimanite se trouve concentrée dans les schistes de Wilgenhoutrift formant des lentilles irrégulières. Elle est souvent associée au corindon mais les gisements, nombreux, sont de tailles réduites et peuvent contenir jusqu'à 6 % fer et titane.

Tabl. 2 - Production et contexte géologique des gisements d'andalousite et sillimanite en Afrique du Sud (d'après P.W. Harbin et R.L. Bates, 1990).

2.3.4. Inde

Pendant la première moitié de ce siècle, ce pays était un grand pays producteur de sillimanite et de disthène. Puis la production de ces minéraux a régulièrement diminué ; de nos jours, l'Inde ne produit plus que pour sa propre consommation.

En ce qui concerne le disthène, les gisements de Singhum dans l'état de Bihar s'étendent sur 120 km et sont composés de disthène massif ou associé avec du quartz, des roches granulitiques et des schistes micacés. Dans l'état de Maharashtra, le disthène se trouve dans des quartzites et des schistes chloritiques à pendage très élevé. Dans cette même région, on trouve également des schistes à boulders de sillimanite-quartz-muscovite.

La production de sillimanite provient d'une zone de schistes et de gneiss des collines de Khasi dans l'état d'Assam. La sillimanite, parfois associée avec de fortes concentrations de corindon, parfois massive, se trouve principalement en boulders. Certains blocs peuvent titrer 61 % Al_2O_3 .

2.3.5. Australie

La production australienne de sillimanite serait de l'ordre de 600 t/an d'après P.W. Harbin et R.L. Bates (1990) et provient d'un gisement complexe situé à Williamstown, Australie du Sud. Une série précambrienne de grès, de shales et de dolomie renferme des enclaves de roches métamorphisées très anciennes, qui contiennent de la sillimanite, du disthène, du rutile et des grenats. L'ensemble a été soumis à une altération hydrothermale qui a altéré en kaolinite une grande partie des minéraux alumineux, y compris dans certains cas le disthène et la sillimanite.

Un projet de fabrication de mullite à partir de topaze a été signalé par T.A.E. Breen (1986). Celle-ci se trouve dans une roche appelée "silexite", constituée de 85 % de quartz et 15 % de topaze associée avec du tungstène et du bismuth. Le projet comprend la récupération du fluor gazeux produit lors du traitement.

La société Ramsgate Resources Ltd. (Industrial Minerals, avril 1991) développerait un gisement d'andalousite dans l'Australie occidentale à l'ouest de Kambalda, dans l'ancien secteur aurifère de Spargoville. L'andalousite en cristaux de 0,5 à 20 cm de longueur, qui se trouve dans des schistes à chlorite et à biotite d'âge archéen, serait, d'après le communiqué de presse, de très bonne qualité.

2.3.6. Chine

Des gisements d'andalousite sont signalés dans les provinces de Henan, au centre du pays et dans les shales carbonés de Wenjiang près de Liaoning, dans le nord-est. D'après W.G. Holroyd et W.H. McCracken (1992), les teneurs en alumine se situent entre 55 et 60 % avec des teneurs en fer entre 1 et 2 %. Ces dernières dépassent largement les normes internationales concernant la teneur en fer (< 1 %). Plus récemment, A. Feng et G. Wu (1994) ont indiqué que la production d'andalousite serait de l'ordre de 2000 t/an et que des teneurs de 60,03 % en alumine et 0,42 % en fer ont été obtenues suite à un triage manuel.

Les gisements de disthène se trouvent dans les provinces de Jiangsu (centre-est du pays), Henan et Xiangjiang (extrême nord-ouest). D'après W.H. Holroyd et W.H. McCracken (1992), la production annuelle chinoise était de l'ordre de 35 000 t en 1992 dont 5 000 à 10 000 t destinées à l'exportation. A. Feng et G. Wu (1994) ont indiqué que la production chinoise est actuellement d'environ 25 000 t/an d'un produit titrant de 55 à 57 % d'alumine, mais avec 1,2 à 1,8 % de titane.

La Chine, selon ces auteurs, développe sa capacité de production de sillimanite (estimation de 20 000 t/an en 1994). Les plus grandes mines se situent dans les provinces des Henan, Helongjiang, Hebei, Fujian et en Mongolie Intérieure. Les gisements sont caractérisés par la finesse des grains et par des teneurs en sillimanite assez faibles. Les procédés de traitement nécessitent souvent une lixiviation à l'acide pour dissoudre le fer. La plus grande mine de sillimanite (production estimée de 3 000 t en 1994), se trouve à Jixi dans la province de Helongjiang. La roche-mère est un gneiss à biotite assez altéré et surtout très oxydé. Le minéral est composé de 38 % sillimanite, 38 % quartz, 9 % feldspaths, 9 % biotite, 4 % spessartine, 1 % ilménite et 1 % graphite.

3. EXPLOITATION

3.1. L'EXPLOITATION DE LA CARRIERE DE GLOMEL (COTES-d'ARMOR)

L'usine de traitement de GLOMEL se situe à côté de la carrière. Cette dernière comprend deux "fosses" profondes d'une cinquantaine de mètres. La surface de la plus grande est de 12 hectares, celle de la plus petite 6 hectares. La configuration de la carrière est présentée schématiquement sur la figure 2.

Le gisement est reconnu par sondages carottés à la maille régulière de 50 m, permettant de déterminer les principales directions d'exploitation en fonction de la richesse en andalousite du minerai. Une estimation plus précise est ensuite réalisée au fur et à mesure de l'avancement de l'exploitation, par sondages destructifs d'exploration à la maille de 7 m x 7 m. Cette maille est ensuite resserrée pour l'abattage à l'explosif ; chaque tir effectué 2 à 4 fois par semaine libère environ 6 000 t de roche. La composition chimique (Al_2O_3 et Fe_2O_3) du minerai de chaque dumper alimentant le concasseur à mâchoires à l'entrée de l'usine de traitement est ainsi connue avec une bonne précision.

Les schistes sont très faillés et les blocs libérés à l'explosif sont souvent trop grands pour être transportés ; on utilise alors un brise-roches pour en réduire la taille (fig. 3).

Chaque année, environ 1 Mt de roche sont exploitées dans la carrière. Après sélection sur des critères de composition et de qualité, seulement 5 à 600 000 t sont livrées au concasseur primaire.

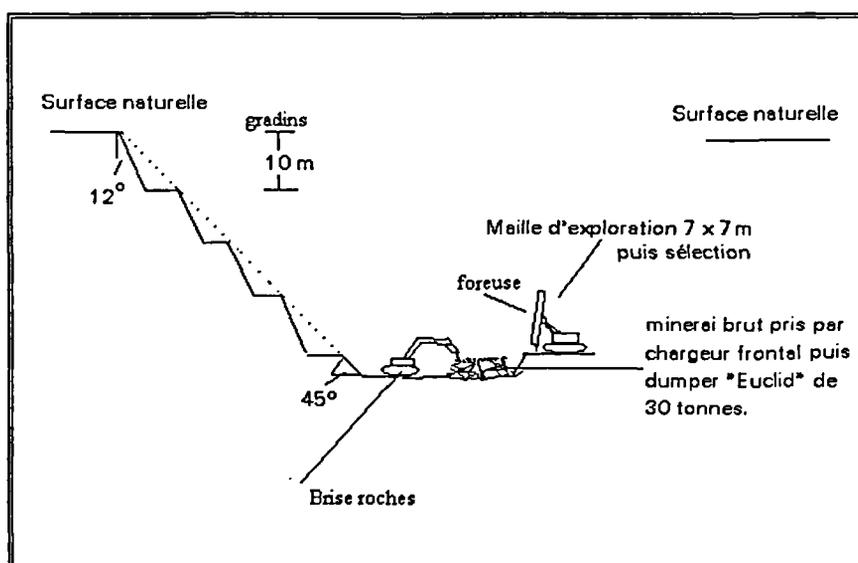


Fig. 2 - Présentation schématique de la carrière d'andalousite de Glomel (22).

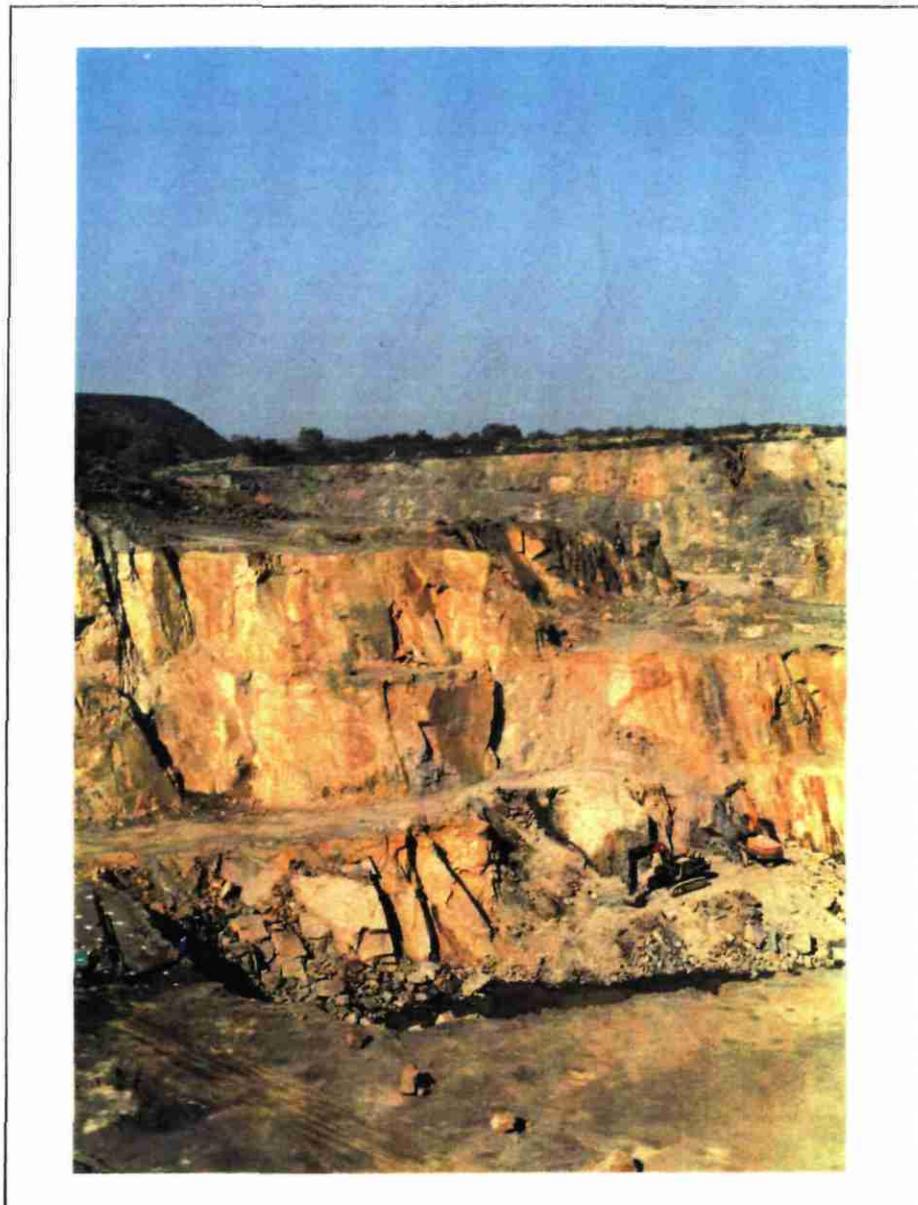


Fig. 3 - Vue sur les gradins de la carrière de Glomel (octobre 1994) : tracto-pelle et brise-roche.

3.2. LES EXPLOITATIONS DANS LE MONDE

Les minéraux du groupe de l'andalousite semblent n'être exploités qu'à ciel ouvert, généralement en carrières de roches massives.

Ceci est en particulier le cas en Afrique du Sud, plus grand pays producteur mondial d'andalousite et de sillimanite. On peut signaler toutefois que les gisements d'andalousite de ce pays sont parfois de type alluvionnaire.

4. TRAITEMENT

Il semblerait que mis à part les processus alluvionnaires ou littoraux, peu de procédés naturels mènent à la concentration de minéraux du groupe de l'andalousite en quantités suffisantes sans qu'un traitement souvent complexe et onéreux soit nécessaire. Les plus grands producteurs mondiaux d'andalousite (l'Afrique du Sud et la France) recourent systématiquement à la séparation par liqueurs denses et à la séparation magnétique à haute intensité (SMHI). En revanche, le disthène des États-Unis et de Suède et la sillimanite de Chine sont séparés de leurs gangues par flottation.

4.1. L'USINE DE GLOMEL

L'usine de Glomel peut traiter jusqu'à 620 000 t/an de minerai et produire environ 65 000 t/an de concentré par un procédé complexe basé sur le traitement par SMHI et par liqueurs denses.

Il existe trois lignes de traitement (A, B, et C) approvisionnées par un concasseur primaire. La figure 4 présente le schéma de traitement de la ligne B, qui fonctionne en voie humide. La ligne C fonctionne en voie sèche (comme la ligne A, fermée en 1994 pour cause de mévente).

Pour isoler l'andalousite des autres minéraux, les types de traitement suivants sont utilisés :

- broyage autogène à sec (usine A et C) ou en phase humide (usine B) ;
- séparation magnétique à haute intensité (SMHI) ;
- séparation gravimétrique par cyclonage en liqueur dense ;
- attrition ;
- séparation magnétique à haute intensité (SMHI) à nouveau ;
- séparation électrostatique.

Il est important de noter que toute la matière inférieure à 0,3 mm provenant du broyage autogène est actuellement considérée comme stérile. Cependant, DAMREC a développé un procédé de traitement par flottation, pour la valorisation de l'andalousite non grenue et une usine pilote a été érigée sur le site. Les détails de ce traitement sont protégés par un brevet.

4.1.1. Broyage autogène

Ce traitement particulièrement sélectif respecte bien l'intégrité des cristaux durs d'andalousite tout en procurant une bonne séparation avec les autres minéraux plus tendres, en particulier les micas riches en fer.

Les broyeurs fonctionnent en circuit fermé avec recyclage des produits de granulométrie supérieure à 1,6 mm (maille de libération) et comportent une charge de boulets de 100 mm de diamètre (4,5 % en volume pour la phase humide).

Toute la partie schisteuse de la matrice se délite lors de ce broyage et donne une fraction fine (0 à 0,3 mm) riche en micas tendres et en petits grains de quartz.

Cette fraction (0 à 0,3 mm) relativement pauvre en andalousite est éliminée :

- par cyclonage dans la phase humide ;
- par classification pneumatique "Alpine Zig Zag" dans la phase sèche.

Le rendement du broyage autogène peut varier entre 30 et 45 % suivant le type et la méthode employée (à sec ou humide).

4.1.2. Séparation magnétique à haute intensité en voie sèche

Les produits 0,3 à 1,6 mm (préalablement séchés après la phase humide à l'usine B : fig. 4) sont ensuite épurés dans les colonnes de SMHI.

Ce traitement est destiné à éliminer la plus grande partie des produits paramagnétiques, c'est-à-dire les micas (biotite et chlorite). Il nécessite un champ magnétique très intense (22 000 œrstedes dans l'entrefer), un débit de produits à épurer constant et faible (3 t/h à l'entrée de chaque colonne) et un traitement en cascade (sur 4 rotors) avec traitement des produits non magnétiques de l'étage supérieur (les produits magnétiques sont éliminés à chaque rotor).

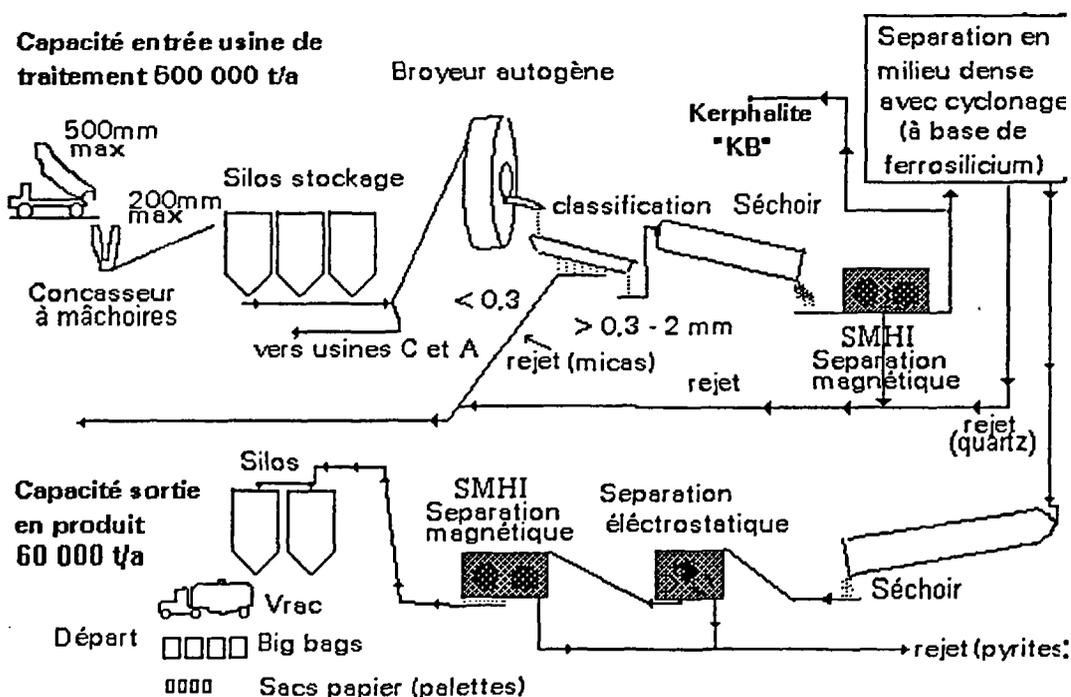


Fig. 4 - Schéma de traitement simplifié de l'usine d'andalousite, Glomel (22).

Le préconcentré obtenu après le traitement SMHI ne contient pratiquement plus que de l'andalousite, du quartz, quelques pyrites et des mixtes (andalousite + micas). Il titre 50 à 55 % Al_2O_3 et contient de 70 à 80 % d'andalousite. Ce sous-produit est commercialisé sous la référence "KB" si la teneur est de 53 % Al_2O_3 avec de l'ordre de 1,1 % Fe_2O_3 (voir tabl. 4).

4.1.3. Enrichissement gravimétrique par liqueur dense

Ce traitement a pour but de séparer l'andalousite (densité 3,15) du quartz (densité 2,65). La séparation est réalisée par hydrocyclonage d'une pulpe composée de produit à traiter et du médium (à base de ferro-silicium : $\text{FeSi} + \text{Fe}_3\text{O}_4$).

Deux circuits, mettant en œuvre des liqueurs denses de densités différentes, sont utilisés afin d'améliorer la précision de la coupure et obtenir une récupération maximale de l'andalousite. Le premier circuit (lavage) fournit le stérile (du sable) et un second produit, riche en andalousite, est retraité dans un deuxième circuit (relavage). Ce dernier fournit un produit pauvre en andalousite (mixte) et le concentré final (KA). Le mixte est ensuite recyclé dans le circuit de lavage. La séparation du médium et des produits finis (sable et KA) s'effectue par égouttage et rinçage sur des panneaux fixes équipés de toiles nylon.

Le rendement de cette installation varie de façon très importante en fonction de la qualité du pré-concentré. Le concentré obtenu après séparation par liqueur dense, contient de l'andalousite, des pyrites et des mixtes (andalousite - schistes). Il contient environ 90 % d'andalousite (58 à 59 % Al_2O_3) et moins de 1 % de quartz. La teneur en fer peut rester quelquefois élevée du fait de la présence de pyrite.

4.1.4. Attrition

Ce traitement a pour objet de diminuer la teneur en fer et en alcalins par un nettoyage des grains d'andalousite.

4.1.5. Traitement final

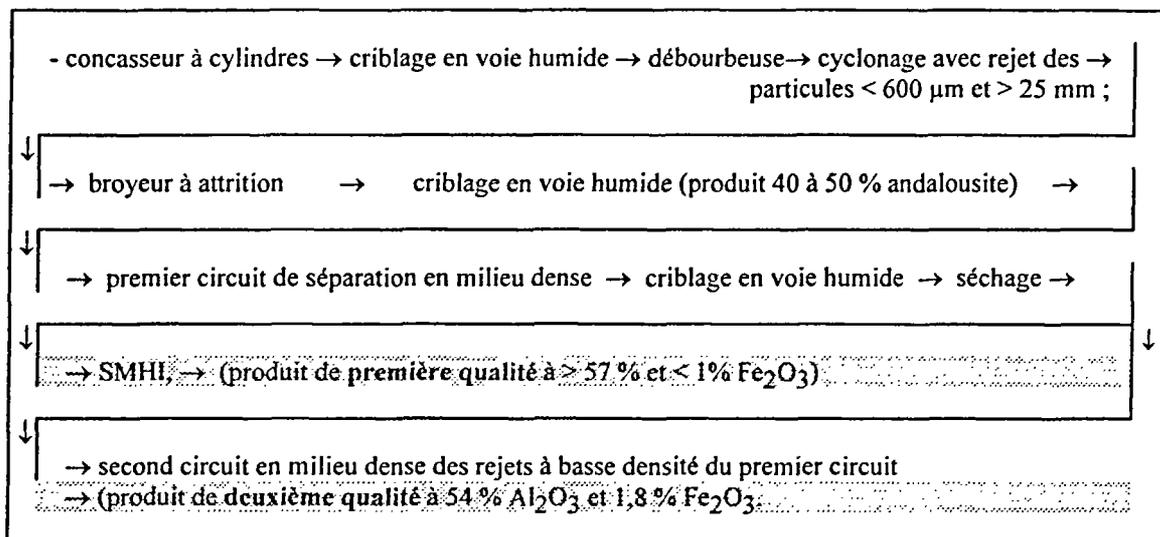
Le concentré obtenu après attrition est stocké à terre. Sa reprise se fait au rythme des expéditions. Le traitement final comprend :

- séchage au four rotatif ;
- SMHI ;
- traitement électrostatique.

L'expédition des produits finis, les "kerphalites" F, A, et B se fait en vrac, par "big bags" et en sac en papier, selon les besoins des clients.

4.2. EXEMPLE DE TRAITEMENT DE MINERAI D'ANDALOUSITE EN AFRIQUE DU SUD

D'après J. Carol et G.W. Mathews (1983), une usine type dans le Transvaal oriental d'Afrique du Sud comprend des lignes de traitement assez semblables à celles de Glomel. Pour un minerai comprenant entre 8 et 15 % d'andalousite renfermée dans des shales ou des alluvions, celles-ci comprennent :



4.3. EXEMPLE DE TRAITEMENT DE MINERAI DE DISTHENE

La valorisation du disthène par la société Kyanite Mining Corporation, Virginie, Etats-Unis (Bennet et Castle dans Lefond, 1983) est réalisée sur des chaînes de traitement comprenant concassage, broyage dans un broyeur à barres en voie humide, suivi d'un criblage afin d'obtenir une pâte de granulométrie inférieure à 600 µm. Puis la partie très fine < 100 µm est criblée et rejetée et la pâte passe dans une série de cellules de flottation retirant d'abord la pyrite puis les micas. Le concentré résultant de ces étapes contient 91 % de disthène, 2 à 5 % d'oxydes de fer, le reste étant du quartz. Après séchage, qui peut avoir lieu dans une atmosphère réductrice afin de rendre le fer plus magnétique, le concentré sec passe dans des SMHI (3 à 5 rouleaux), qui réduisent la teneur en fer à moins de 1 %.

4.4. EXEMPLE DE TRAITEMENT DE MINERAI DE SILLIMANITE EN CHINE

D'après A. Feng et G. Wu (1994), les processus de traitement employés sur la plus grande mine de sillimanite de Chine à Jixi (Province de Helongiang) comprennent :

- concassage à 20 mm ;
- broyage à 80 % < 600 µm (200 mesh) ;
- séparation magnétique ;
- criblage pour retirer les fines ;
- flottation en deux phases avec carbonate de sodium comme modificateur du pH, silicate de sodium comme déprimant et sébacate de sodium (NaOOC(CH₂)₈COONa) comme collecteur ;
- lixiviation à l'acide.

Le minerai (26 % d'alumine, 59 % de silice et plus de 5 % de fer) est concentré (58 % d'alumine et 1,55 % de fer avant lixiviation). La lixiviation diminue la teneur en fer à moins de 1 %.

5. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

La figure 5 montre la stabilité des différents polymorphes du système Al_2SiO_5 .

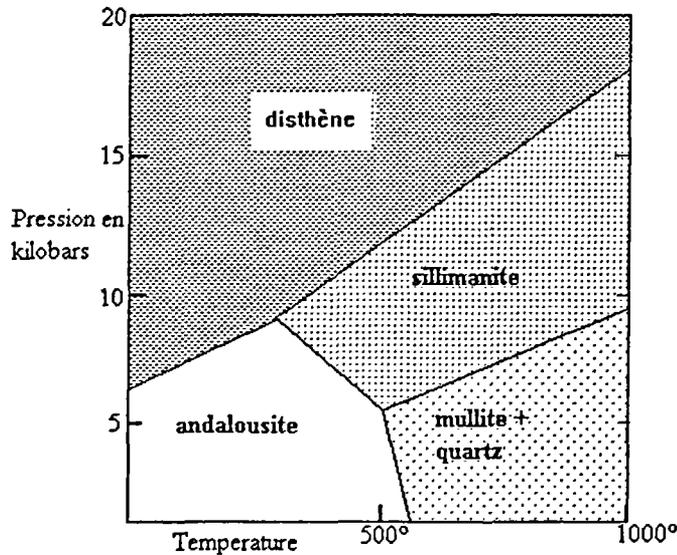


Fig. 5 - Diagramme de phase du système Al_2SiO_5 .

Andalousite

Synonymes et minéraux très proches : Chiasolite, Viridine, Mangan-andalousite, Vernadskite

Composition Chimique : Al_2SiO_5

Système cristallographique : Orthorhombique

Couleur : Généralement rose, blanche ou grise. Pléochroïsme très faible

Dureté Mohs : 7 mais varie entre 6,5 et 7,5

Densité : 3,14

Sillimanite

Composition Chimique : Al_2SiO_5

Système cristallographique : Orthorhombique

Couleur : Généralement blanchâtre ou jaunâtre. Pléochroïsme faible à moyen.

Dureté Mohs : 7 mais varie entre 6,5 et 7,5

Densité : 3,23 - 3,27

Disthène

<i>Synonymes et minéraux très proches</i>	: Cyanite, Kyanite, Munkrudite, Chromdisthène
<i>Composition Chimique</i>	: $Al_2 SiO_5$
<i>Système cristallographique</i>	: Orthorhombique
<i>Couleur</i>	: Très souvent bleue mais aussi blanche ou grisâtre. Pléochroïsme très faible.
<i>Dureté Mohs</i>	: 6,2 mais varie entre 5,5 et 7
<i>Densité</i>	: 3,6

Mullite

<i>Composition Chimique</i>	: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
<i>Système cristallographique</i>	: Orthorhombique
<i>Couleur</i>	: Généralement incolore, blanche ou grisâtre. Pléochroïsme très faible.
<i>Dureté Mohs</i>	: 7 mais varie entre 6,5 et 7,5
<i>Densité</i>	: 3,11 à 3,26

Quelques compositions chimiques de minéraux du groupe de l'andalousite sont présentées sur le tableau 3.

La société DAMREC commercialise l'andalousite sous le nom de "kerphalite". Trois qualités sont commercialisées, KF, KA et KB. Le tableau 4 donne les compositions chimiques moyennes de ces produits.

N°	1 Sill	2 An	3 Ky	4 Mull	5 An	6 An	7 An	8 An	9 Ky	10 Ky
SiO ₂	37,05	36,65	37,46	27,77	40,09	38,09	38,6	37,90	37,64- 43,70	37,84- 43,73
TiO ₂		0,04	0,03	0,90	0,12	0,13	0,14	0,15	0,67	0,67
Al ₂ O ₃	62,33	61,7	61,52	69,37	58,01	60,30	59,10	60,0	54,0 - 60,06	54,17 - 60,06
Fe ₂ O ₃	0,66	1,75	0,71	1,87	0,63	0,88	0,84	0,70	0,4 - 1,16	0,36-0,90
FeO										
Mn ₂ O ₃			0,06							
MgO		0,03	0,03	0,30	0,10	0,18	0,11	0,15	0,01	0,03
CaO			0,02		0,10	0,08	0,16	0,12	0,03	0,01
Na ₂ O			0,03		0,10	0,08	0,09	0,07	0,21	0,21
K ₂ O			0,01		0,20	0,14	0,3	0,21	0,21	0,21
H ₂ O ⁺			0,05							
H ₂ O ⁻										
Total	99,98	100,19	99,87	100,21						

Tabl. 3 - Exemples de compositions chimiques de minéraux du groupe de l'andalousite de pays autres que la France (An = andalousite Sill = Sillimanite Ky = Disthène).

- 1) Sillimanite, Zimbabwe (Chinner et Sweatman, 1968)
- 2) Andalousite, Bavière (Okrush et Evans, 1970)
- 3) Disthène, Suède (Henriques, 1957)
- 4) Mullite naturelle, Ecosse (Smith, 1965)
- 5) Andalousite, Groot Marico, Transvaal occidental, Afrique du Sud (IM Refractories Supplement 1983)
- 6) Andalousite, Timeball Hill shales, nord-est Transvaal, Afrique du Sud (IM Refractories Supplement 1983)
- 7) Andalousite, commercialisé sous le nom de "Purbsite", provenance Afrique du Sud (Dickson E.M., IM 11th International Congress, Berlin, 1994)
- 8) Andalousite, commercialisé sous le nom de "Randalusite", provenance Afrique du Sud (Dickson E.M., IM 11th International Congress, Berlin, 1994)
- 9) Disthène, Etats-Unis, Brut (Dickson E.M., IM 11th International Congress, Berlin, 1994)
- 10) Disthène Etats-Unis, Calcinée (Dickson, E.M., IM 11th International Congress, Berlin, 1994)

	KF	KA	KB
SiO ₂ %	38,4	38,5	44,2
TiO ₂ %	0,15	0,24	0,25
Al ₂ O ₃ %	60,0	59,0	53,0
Fe ₂ O ₃ %	0,5	0,95	1,1
MgO %	0,07	0,13	0,15
CaO %	0,05	0,09	0,10
Na ₂ O %	0,07	0,09	0,1
K ₂ O %	0,16	0,3	0,35
Perte à feu	0,6	0,7	0,7

Tabl. 4 - Composition chimique moyenne des trois qualités de "Kerphalite" (andalousite de Glomel, Côtes-d'Armor).

6. SECTEURS D'UTILISATION ET SPÉCIFICATIONS INDUSTRIELLES

6.1. L'INDUSTRIE REFRACTAIRE

Les spécifications concernant les minéraux du groupe de l'andalousite fournies par les producteurs se rapportent à la composition chimique et à la granulométrie.

La teneur en Al_2O_3 pour les meilleures qualités doit être supérieure à 59 % avec une teneur en fer < 1 %. De plus les alcalins ne doivent pas dépasser un total cumulé de 2 %. Des produits de moindre qualité, la kerphalite B par exemple, sont commercialisées avec plus de 53 % d'alumine et des teneurs en fer < 1 %.

La granulométrie des produits fournis peut varier selon les demandes des clients mais se situe dans la fourchette de 0,3 à 2 mm.

Les minéraux du groupe de l'andalousite sont utilisés uniquement dans l'industrie réfractaire, dans le secteur des produits à haute teneur en alumine.

Le tableau 5 présente une classification des produits réfractaires. En résumé, à la même température, les produits à haute teneur en alumine (groupes 1 et 2), en raison de leur composition chimique, résistent mieux aux milieux acides que leurs équivalents dits "basiques" (à base de forstérite, de magnésite, de périclase ou de chromite), sensibles aux milieux acides. En revanche, ces derniers résistent mieux dans des milieux basiques.

Dans le secteur des réfractaires, plusieurs types de produits existent. Les trois principales classes sont :

- produits façonnés denses (NF B 40 002 - ISO 1109) ;
- produits façonnés isolants (NF 40 004 - ISO 2245) ;
- produits non-façonnés (NF B40 003 - ISO 1927).

6.1.1. Les produits façonnés denses

Il s'agit essentiellement de briques réfractaires façonnées dans des usines pour une utilisation précise. La variété de formes disponibles sur ce marché, hautement spécialisé, est assez impressionnante. Avec les évolutions technologiques, surtout dans l'industrie sidérurgique, on constate parallèlement une évolution des formes et des caractéristiques des produits. Ces produits sont en contact direct avec des métaux ou d'autres produits (verre, etc.) en fusion. La résistance à l'abrasion et aux attaques chimiques est donc importante.

Les produits denses sont généralement obtenus dans des presses, à partir soit d'un mélange plus ou moins sec, soit d'une pâte humide mais consistante. Le mélange, placé dans un moule, est soumis à une forte compression donnant la forme définitive au produit. Les briques sont ensuite séchées puis cuites dans des fours.

Les mélanges contiennent une proportion très importante d'andalousite naturelle (ou sillimanite ou disthène calciné) avec des argiles kaoliniques en pâte. La cuisson, réalisée le plus souvent sur des chariots dans un four-tunnel, permet la transformation, soit complète soit partielle, des minéraux alumineux en mullite et quartz.

6.1.2. Les produits façonnés isolants

Ces produits sont destinés à réduire les pertes de chaleur dans des installations industrielles. Ils sont donc caractérisés par leur faible conductivité thermique, leur densité peu élevée et leur forte porosité. Les matières premières de base sont les mêmes que pour les produits denses mais on y ajoute différentes substances permettant d'obtenir des vides après la cuisson : il peut s'agir de charbon, papier, plastique, diatomites, perlite, vermiculite, laine de roche, etc., ainsi que des agents chimiques moussants.

Les produits obtenus demandent souvent à être meulés après la cuisson pour obtenir des briques de dimensions précises.

6.1.3. Les produits non-façonnés

Ces produits sont assez complexes mais globalement sont fabriqués à partir des mêmes matières premières réfractaires. Ce sont des mortiers réfractaires, des produits pour coulage ou projection et des pisés. Ils sont destinés à couvrir des grandes surfaces ou à protéger des surfaces de forme très complexe.

Les produits non-façonnés sont livrés en vrac et comprennent dans leur mélange un liant, le plus souvent hydraulique (à base de ciment spécial à haute teneur en alumine). Il est donc nécessaire de préparer un mélange avec de l'eau, puis de le mettre en place par lancé, coulée, projection, vibration ou damage.

6.2. NORMES

Les produits réfractaires sont régis par les normes françaises suivantes :

- produits façonnés denses, normes NFB 40 002 ou ISO 1109,
- produits façonnés isolants, normes NF 40 004 ou ISO 2245,
- produits non-façonnés, normes NF B40 003 ou ISO 1927.

Leurs équivalents américains sont classés sous les noms de "High Alumina brick" et "Mullite refractories" avec pour numéros respectifs ASTM C27-70 et C467-72.

Sur la plupart des marchés nationaux et internationaux, les produits réfractaires doivent répondre à des normes françaises et internationales (normes ISO). Le tableau 5 indique la classification des produits réfractaires façonnés denses selon la norme ISO 1109.

Produits	Teneurs limites du constituant principal
Produit à haute teneur en alumine Groupe 1	$Al_2O_3 \geq 56 \%$
Produit à haute teneur en alumine Groupe 2	$45 \% \leq Al_2O_3 < 56 \%$
Produit argileux	$30 \% \leq Al_2O_3 < 45 \%$
Produit silico-argileux	$10 \% \leq Al_2O_3 < 30 \%$ $SiO_2 < 85 \%$
Produit siliceux	$85 \% \leq SiO_2 < 93 \%$
Produits de silice	$SiO_2 \geq 93 \%$
Produits basiques	
- produits de magnésie	$MgO \geq 80 \%$
- produits de magnésie-chrome	$55\% \leq MgO < 80 \%$
- produits de chrome-magnésie	$25\% \leq MgO < 55 \%$
- produits de chromite	$Cr_2O_3 \geq 25 \%$; $MgO \leq 25 \%$
- produits de forstérite	/
- produits de dolomie	/
Produits spéciaux (produits à base de carbone, zircon, zircone, carbure de silicium, nitrides, borures, spinelles, alumine, etc.)	

Tabl. 5 - Classification des produits réfractaires façonnés denses selon la norme ISO 1109.

6.3. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

La gamme des utilisations industrielles, très variée, est présentée dans le tableau 6. Ce tableau n'est probablement pas exhaustif mais il couvre les principaux segments de marché pour des produits réfractaires, bases du marché des minéraux du groupe de l'andalousite.

Secteur industriel d'application	Technique d'application	Type de produit utilisé comprenant de l'andalousite (ou groupe de l'andalousite)
<i>Sidérurgie</i>	Hauts fourneaux et cowpers	Briques pleines de corindon-andalousite ; Briques isolantes ; Mastic à haute teneur en alumine ; Briques liées au brai ; Béton réfractaire.
	Installation de fusion	Briques à haute teneur en alumine liées au brai ou à la résine.
	Convertisseur d'acier	Briques de chamottes et à haute teneur en alumine ; Coulis de ciment à haute teneur en alumine.
	Coulées continues	Tampons monoblocs et tubes sous poche en alumine-graphite ; Plaques à haute teneur en alumine, magnésie et zircon.
<i>Industrie du verre</i>	Fermeture revolver	Briques pour chambres de régénération de zircon-mullite ; Briques isolantes.
	Fours à fusion	Briques et béton réfractaires.
<i>Industrie du ciment</i>	Cyclones de préchauffage	Briques isolantes réfractaires.
	Refroidisseur	Briques isolantes réfractaires.
<i>Industrie de la chaux</i>	Four vertical	Revêtement en brique réfractaire.
<i>Métallurgie (métaux non-ferreux)</i>	Fours à fusion	Briques à haute teneur en alumine Briques isolantes réfractaires.
<i>Chimie, fumisterie, incinération de déchets</i>	Fours etc.	Briques pleines à andalousite-corindon ; Dalles perforées à haute teneur en aluminium ; Briques isolantes réfractaires ; Bétons réfractaires.
<i>Industrie céramique</i>	Fours tunnels	Briques pleines à andalousite-corindon ; Briques isolantes réfractaires
	Wagonnets	Blocs d'entourage des wagonnets

Tabl. 6 - Tableau des applications industrielles de produits élaborés à partir de minéraux du groupe de l'andalousite.

7. ASPECTS ÉCONOMIQUES

7.1. MARCHES FRANÇAIS ET EUROPEEN

Fournisseurs : DAMREC est le principal fournisseur du marché français. D'autres producteurs des Etats-Unis et de l'Afrique du Sud agissent le plus souvent à travers des intermédiaires en Belgique ou au Pays-Bas.

Acheteurs : Sources :

- enquête auprès des différentes sociétés adhérant au Syndicat National des Industries Réfractaires ; (la consommation réelle des sociétés est toutefois généralement confidentielle) ;
- statistiques de production et douanières.

Les statistiques obtenues sont présentées dans le tableau 7.

Société	Localisation	Consommation annuelle approximative de "kerphalite"	Consommation annuelle approximative d'autres minéraux du groupe de l'andalousite
Alsacienne de Produits réfractaires	67620 SOUFFLENHEIM	200 t	Disthène calciné de Suède : ~ 50 t ; Mullite, en petite quantités
Etablissements Bony	42100 SAINT-ETIENNE	secret industriel ; fabricant de réfractaires type 1 et 2 (tableau 5)	
C.T.E. - Constructions Thermiques Européennes	47500 FUMEL	~ 20 t	Mullite d'électrofusion : ~ 30 t
Didier (Didier S.I.P.I)	91650 BREUILLET	1400 t	Mullite frittée : 150 t Mullite-zircon : 60 t
Fauchon - Baudot	71600 PARAY-LE-MONIAL	~ 2 t	
Lafarge Réfractaires Monolithiques	92120 MONTROUGE	secret industriel	
Produits Réfractaires Pousseur	08320 VIREUX-MOLHAIN	1200 t	Mullite (Kieth Ceramics G.B) ~ 100 t
Savoie Réfractaires	69631 VENISSIEUX	800 t	Disthène (US) ~ 100 t Mullite frittée (G.B.) ~100 t

Tabl. 7 - Principales sociétés françaises utilisatrices d'andalousite et de ses dérivés avec des indications de la consommation.

Depuis l'ouverture en Bretagne de l'exploitation de Glomel dans les années 70, la France est très largement excédentaire pour ce groupe de minéraux. La figure 6 donne une illustration graphique des importations et des exportations françaises de 1988 à 1993. On constate que pour la meilleure année, 1989, les exportations ont presque atteint 60 000 t. En revanche, elles ont chuté très brutalement en 1993, conséquence du ralentissement de l'activité industrielle.

Les importations sur cette même période n'ont guère dépassé les 5 000 t par an.

On constate pratiquement ce même rapport de 1 à 10 en ce qui concerne les valeurs de ces importations et exportations (voir fig. 7). En effet, la France exporte 50 à 60 MF/an d'andalousite, tandis que la valeur des importations n'est que de 5 à 6 MF.

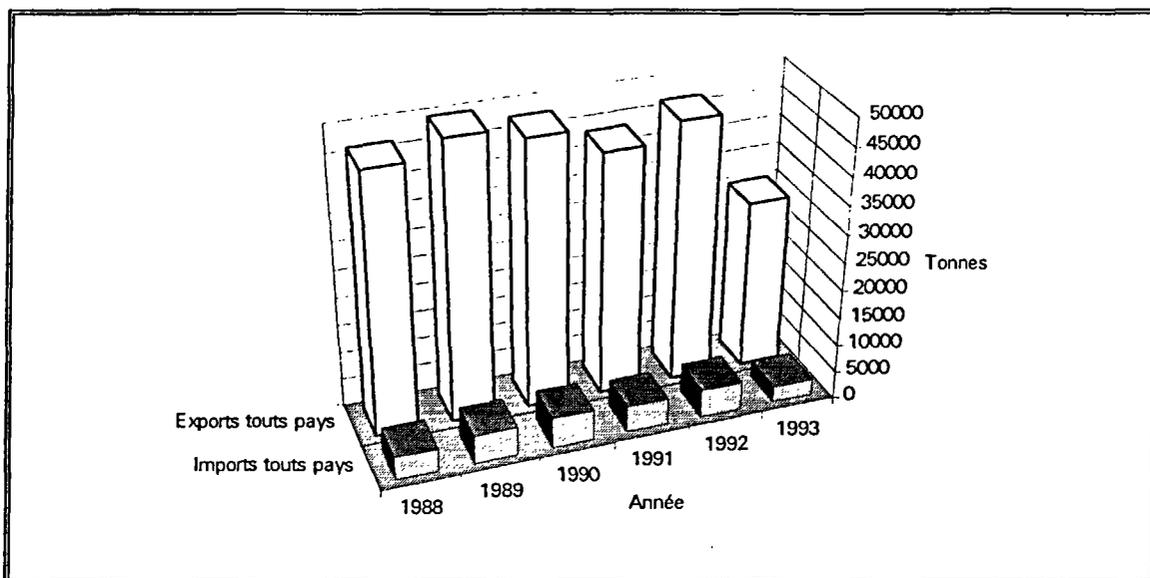


Fig. 6 - Comparaison entre les exportations et les importations françaises de minéraux du groupe de l'andalousite (1988 à 1993) d'après les statistiques douanières.

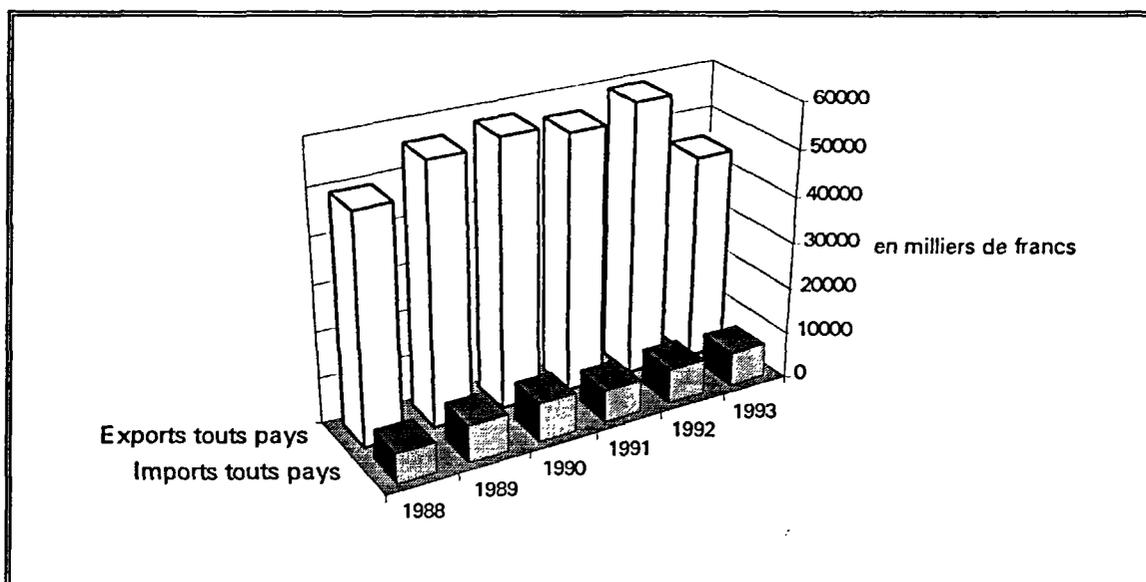


Fig. 7 - Comparaison des valeurs des exportations et des importations françaises de minéraux du groupe de l'andalousite (1988-1993).

Les destinations des exportations françaises sont présentées sur les figures 8 et 9. On constate que le commerce de ce produit s'effectue presque exclusivement avec nos partenaires européens et que les plus grands clients sont, en ordre décroissant : la Grande-Bretagne,

l'Allemagne et la Belgique. La consommation britannique élevée (plus de 20 000 t) peut s'expliquer par l'existence dans ce pays d'une industrie des réfractaires assez performante. L'andalousite est donc réexportée sous forme de produits manufacturés.

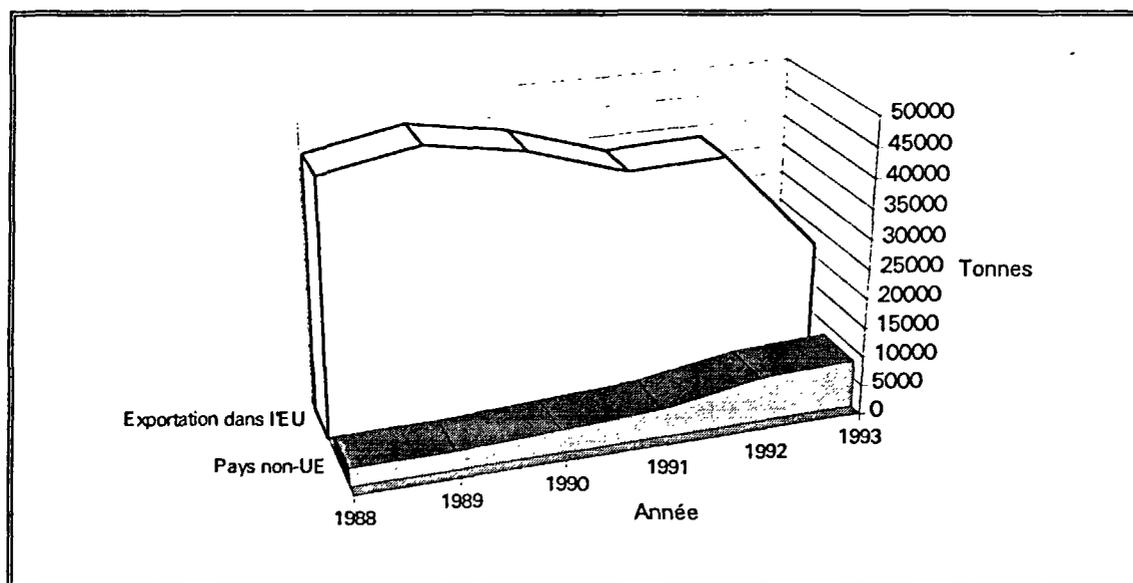


Fig. 8 - Destinations des exportations des minéraux du groupe de l'andalousite 1988-1993.

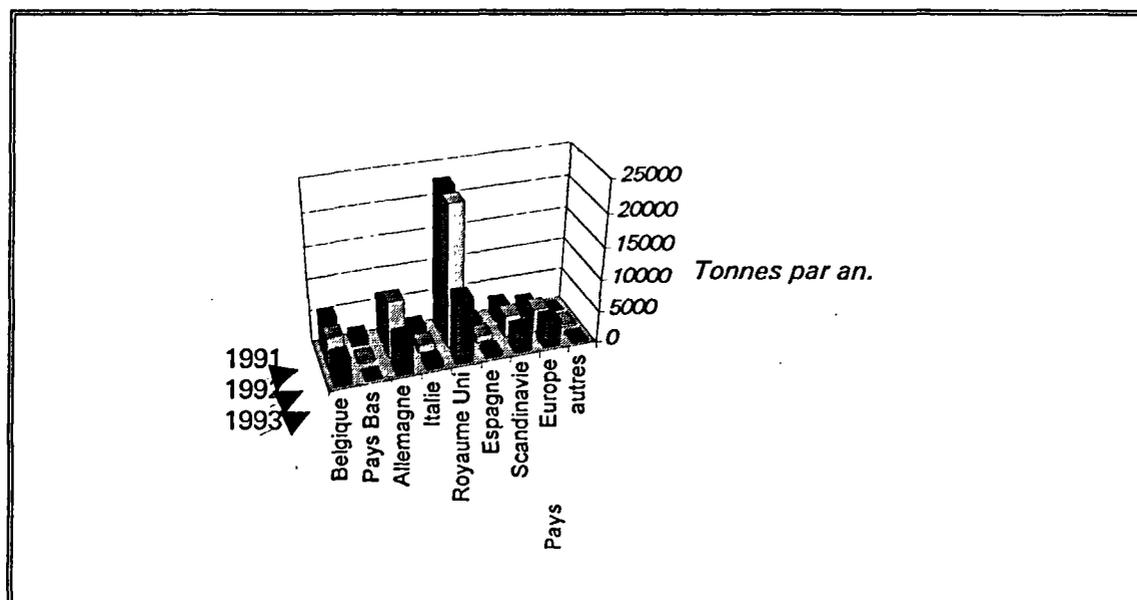


Fig. 9 - Pays destinataires et tonnages d'andalousite (et d'autres minéraux du groupe) exportés par la France entre 1991 et 1993, d'après les statistiques douanières.

En ce qui concerne les importations françaises, l'Afrique du Sud est notre plus grand fournisseur avec environ 2000 t/an suivi par les Etats-Unis (fig. 10). Les Etats-Unis fournissent surtout du disthène calciné, comme la Suède.

Les produits en provenance des Pays-Bas et de la Belgique sont des réexportations, probablement depuis les grands ports de Rotterdam et d'Anvers. Il n'a pas été possible de définir les origines de ces produits.

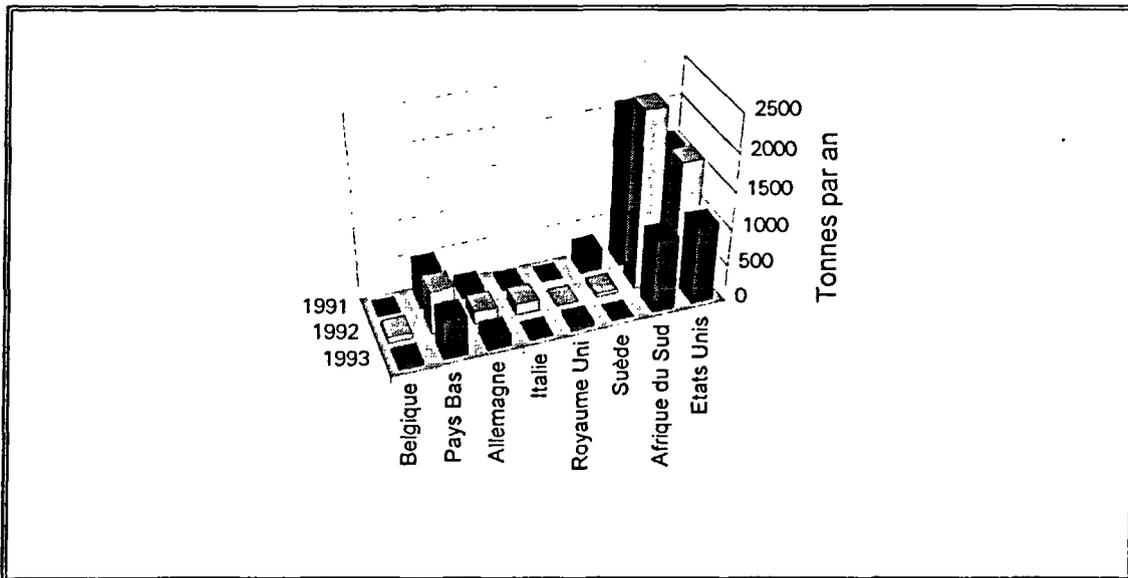


Fig. 10 - Origine et quantités de minéraux du groupe de l'andalousite importés en France entre 1991 et 1993, d'après les statistiques douanières.

L'évolution des valeurs (en francs) des produits, d'après les statistiques douanières, est représentée sur la figure 11. La valeur relative des produits importés est plus élevée que celle des produits exportés : l'importation de produits de haut de gamme se rapporterait à des applications spécifiques. On peut noter une accentuation de cette tendance entre 1991 et 1993.

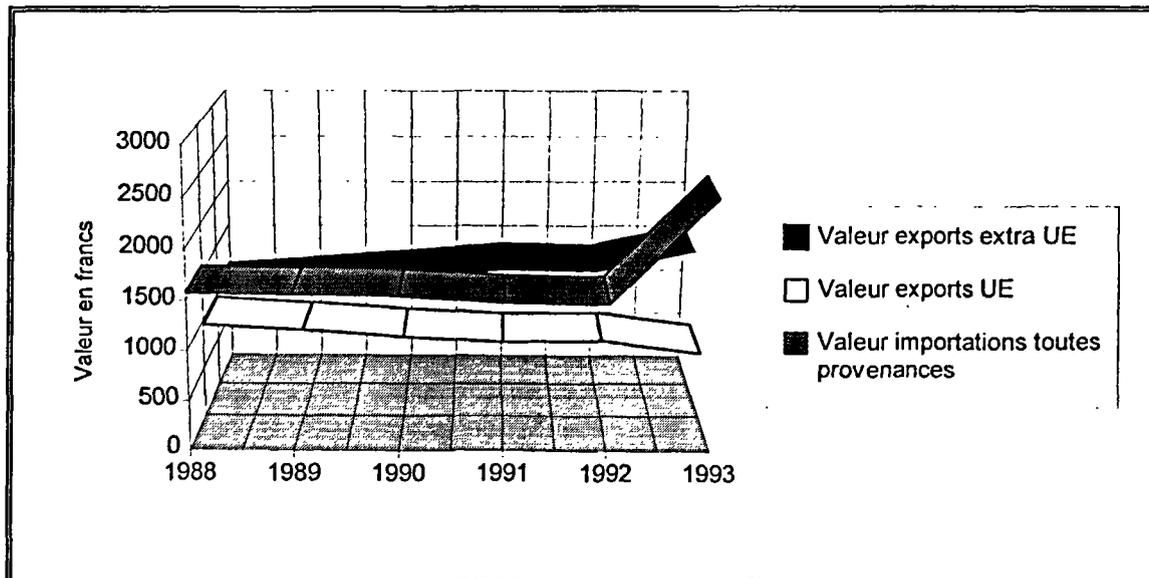


Fig. 11 - Evolution de la valeur des importations et des exportations de minéraux du groupe de l'andalousite entre 1988 et 1993, d'après les statistiques douanières.

7.2. MARCHE MONDIAL

Le marché mondial de produits réfractaires a été très affecté par la récession du début des années 90 ; de plus, des améliorations technologiques ont permis de réduire la consommation de produits réfractaires par tonne d'acier de plus de 40 kg au début des années 60 à 14-15 kg en 1989 (on prévoit 10-11 kg pour l'an 2000).

Les chiffres de production mondiale les plus récents datent de 1989 (statistiques du BGS) et sont présentés sur la figure 12. Les chiffres de production bruts sont présentés dans le tableau 8. Sur une production totale de 751 000 t, on constate l'importance de l'Afrique du Sud et des Etats-Unis qui, ensemble, détiennent plus de 50 % du marché mondial.

Des données recueillies par ailleurs indiquent que la production de l'Afrique du Sud a chuté brutalement depuis 1989 de 284 000 à 180 000 t/an pour 1993. Il faut souligner d'autre part que les données américaines ne sont qu'approximatives (les sociétés productrices ne sont pas tenues de révéler leur production).

En 1989, la France occupait une place honorable avec 7 % du marché mondial. Il est très probable que la production de disthène dans les pays de l'Europe de l'Est ait chuté considérablement depuis 1989. La position de la France, tant par rapport à la production mondiale que comme leader en Europe, s'est donc probablement maintenue.

Quelques données concernant la production chinoise sont présentées dans le tableau 8 ; elles proviennent d'articles publiés par Industrial Minerals en 1992 et 1994 (voir Holroyd et McCracken, 1992 ; Feng et Wu, 1994).

Pour ce qui concerne l'évolution du marché mondial, la figure 13 montre une stabilité entre 1985 et 1989 puis une chute jusqu'à 1993.

Les données de l'ancien bloc soviétique sont difficilement vérifiables. A titre purement indicatif, jusqu'en 1989, les données pour l'URSS ainsi que la Tchécoslovaquie et la Roumanie ont été divisées par deux par rapport aux statistiques "officielles". Les statistiques douanières françaises les plus récentes ne révèlent pas d'accroissement particulier de la quantité de produits en provenance de ces pays.

Pays	Produit	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
France	Andalousite	56600	50900	47000	56000	58000	64800	70000	63000	50000
	Disthène	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Sillimanite	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Espagne	Andalousite									
	Disthène	2800	3304	3916	3360	3500	3600	3600	3600	3600
	Sillimanite	0	0	0	0	0	0			
Tchécoslovaquie	Andalousite									
	Disthène									
	Sillimanite	75000	75000	75000	75000	75000	75000	?	?	?
Roumanie	Andalousite									
	Disthène									
	Sillimanite	70000	70000	70000	70000	70000	70000	?	?	?
U.R.S.S.	Andalousite									
	Disthène	100000	100000	100000	100000	100000	100000	?	?	?
	Sillimanite									
Suède	Andalousite									
	Disthène	2000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
	Sillimanite									
Afrique du Sud	Andalousite	194693	181624	218560	259556	284048	283677	209824	230333	180000
	Disthène									
	Sillimanite	1337	1330	1243	781	170	256	422	632	300
Zimbabwe	Andalousite									
	Disthène	1676	1851	1834	1795	1869	160	160	160	160
	Sillimanite									
USA	Andalousite									
	Disthène	100000	90000	90000	90000	90000	90000	90000	90000	90000
	Sillimanite									
Brésil	Andalousite									
	Disthène	2350	950	510	1000	600	600	600	600	600
	Sillimanite									
Chine	Andalousite					2000	2000	2000	2000	2000
	Disthène									
	Sillimanite	2500	2500	2500	2500	2500	4000	5000	6000	10000
Inde	Andalousite	500	732	482	400	400	400	400	400	400
	Disthène	30574	32394	37382	35773	39489	40000	40000	40000	40000
	Sillimanite	17123	14674	14336	15377	16117	16000	16000	16000	16000
Australie	Andalousite									
	Disthène	818	768	1079	500	500	750	800	800	800
	Sillimanite	650	133	77	70	100	100	100	100	100
Total mondial		660 606	634 146	672 406	720 100	752 282	759 533	446 897*	461 617*	401 253*

* depuis 1991, les statistiques de production de la Roumanie, de la Tchécoslovaquie et de l'ex-URSS ne sont pas connues.

Tabl. 8 - Statistiques de production des minéraux du groupe de l'andalousite entre 1985 et 1993 (en tonnes). Sources : BGS, Roskill et Industrial Minerals.

7.3. LES PRIX

Comme pour beaucoup de roches et minéraux industriels, les prix pratiqués sur les différents marchés peuvent varier selon les quantités et les qualités achetées, les délais de livraison, les moyens de transport, la distance de transport, etc. Les prix sur le marché mondial (par tonne, novembre 1994) s'échelonnent entre 180-200 \$US pour une andalousite du Transvaal à 59 % Al_2O_3 (FOB Afrique du Sud) à 190 £St pour une sillimanite sud-africaine à 70 % (sic Industrial Minerals) Al_2O_3 (CIF Londres). Les acheteurs français restent très discrets sur les tarifs mais ont indiqué que le prix peut atteindre 2500 F/t pour la meilleure qualité de l'andalousite de Glomel ("kerphalite F" titrant plus de >59 % Al_2O_3), livrée à l'usine.

Les prix sur le marché mondial depuis 1989, d'après "Industrial Minerals Magazine", présentent une grande stabilité. Il faut rappeler qu'alors la production mondiale était à son maximum. En août 1989, une andalousite du Transvaal à 59 % Al_2O_3 valait environ 220 \$US CIF Europe (130 £St) ; en 1994, la valeur de la sillimanite sud-africaine était identique à celle de 1989.

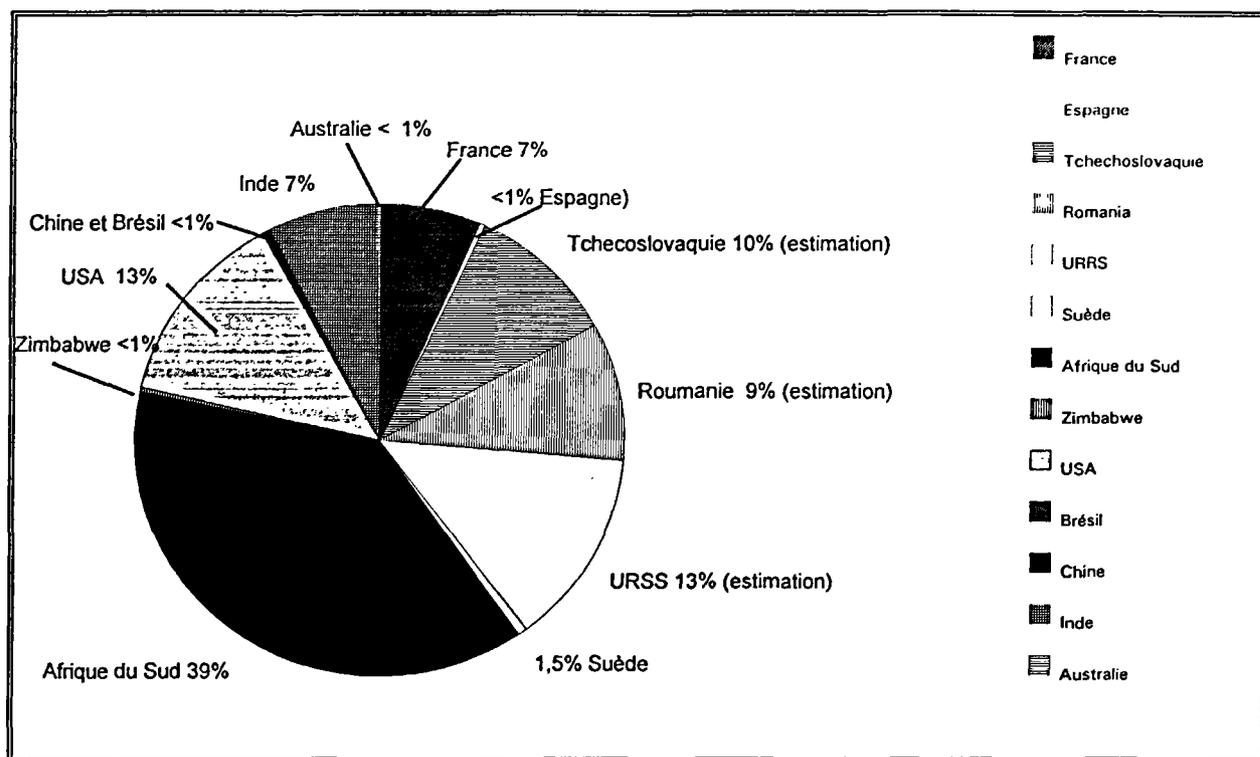


Fig. 12 - Répartition de la production mondiale des minéraux du groupe de l'andalousite (d'après les statistiques du BGS) en 1989.

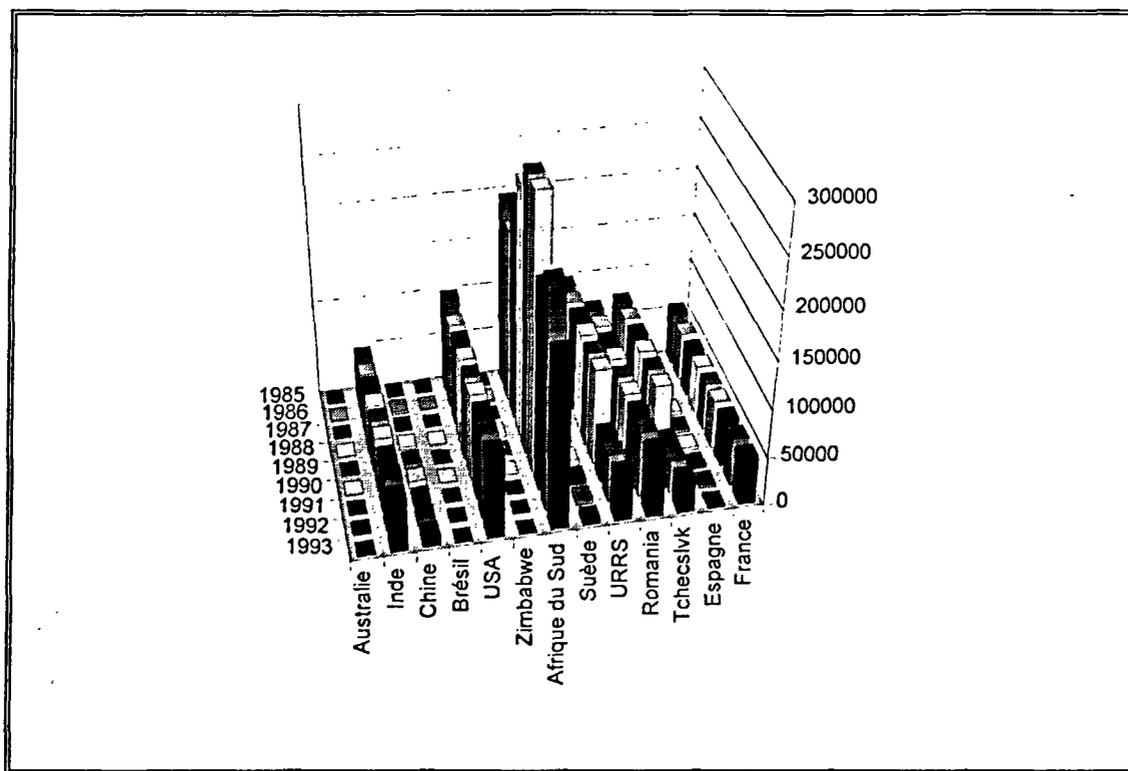


Fig. 13 - Production mondiale des minéraux du groupe de l'andalousite de 1985 à 1993.

8. MATÉRIAUX DE SUBSTITUTION

La fabrication de la mullite, minéral recherché pour sa grande stabilité dimensionnelle, mécanique et chimique, ne passe pas exclusivement par les minéraux du groupe de l'andalousite. En effet, la cuisson des argiles kaoliniques, du kaolin, de la bauxite et même d'un mélange d'alumine et silice, permet d'aboutir également à la formation de mullite.

Les utilisateurs de produits réfractaires sont confrontés avec le renouvellement périodique des revêtements et des fournitures. Les produits de haut de gamme, issus de matières premières très pures et qui ont requis des techniques d'élaboration assez sophistiquées, coûtent beaucoup plus chers que des produits issus de matières premières moins nobles, mais ont généralement une plus grande durée de vie.

L'évolution des besoins de l'industrie réfractaire, et en particulier pour les produits à haute teneur en alumine, montre une demande croissante en produits de haute qualité. Cette évolution est beaucoup plus ressentie dans le domaine des argiles réfractaires : ce secteur de l'industrie est en net recul du fait de la substitution progressive de ces argiles et des chamottes par les minéraux du groupe de l'andalousite, ainsi que par des produits fabriqués à partir de bauxite réfractaire. Ce phénomène est lié à la présence fréquente d'impuretés dans ces argiles qui diminue leur caractère réfractaire.

8.1. MULLITE SYNTHÉTIQUE

Pour les produits de très grande qualité, on assiste à l'utilisation croissante de mullite de synthèse. Cette industrie est relativement nouvelle ; dans ce domaine, il semblerait que la France ait un certain retard. Ces nouveaux produits viennent se substituer à des produits "haut de gamme" fabriqués généralement à partir d'andalousite.

La figure 14 montre les différentes phases, selon la température et la composition, du système binaire $Al_2O_3 - SiO_2$. La mullite synthétique est fabriquée à partir de mélanges de ces deux éléments à l'état pur.

Il existe sur le marché deux types de mullite synthétique :

- la mullite fondue (ou électrofondue) ;
- la mullite frittée.

La mullite fondue est de loin la plus chère car elle est issue d'un processus d'électrofusion, très gros consommateur d'énergie. Les matières premières utilisées sont l'alumine, issue du procédé Bayer, et du sable siliceux très pur.

La mullite frittée est fabriquée dans un four tunnel à environ 1750 °C à partir de kaolin très pur et d'alumine.

On estime la production mondiale de ses deux formes de mullite à environ 50 000 t/an (Benbow, 1991). Les principales sociétés productrices sont classées par pays dans le tableau 9.

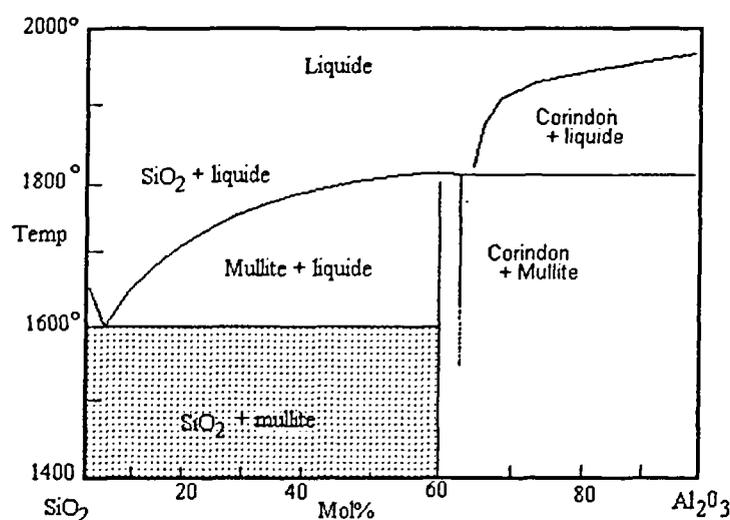


Fig. 14 - Diagramme des phases du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pays producteurs	Sociétés productrices	Produit manufacturé
Grande-Bretagne	Keith Ceramic Materials	Mullite électrofondue Mullite frittée Mullite zirconia
Allemagne	VAW Hülls A.G.	Mullite frittée Mullite électrofondue
Hongrie	Hungalu	Mullite électrofondue
USA	Washington Mills	Mullite électrofondue
Japon	Showa Denco Nagai Ceramics	Mullite électrofondue Mullite frittée
Brésil	Elfusa	Mullite électrofondue
Venezuela	C-E Minerals	Mullite frittée

Tabl. 9 - Principales sociétés productrices de mullite synthétique.

Les prix de vente pour ces produits sont d'environ 800 £St la tonne pour la mullite électrofondue et 600 £St la tonne pour la mullite frittée. Les tarifs indiqués par des acheteurs en France sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire respectivement 8000 F/t et 6000 F/t.

Les statistiques douanières d'importation française de mullite sont faussées car les produits en provenance des Etats-Unis mais fabriqués à partir de disthène, sont classés avec les produits purement synthétiques d'origine diverse (anglaise, allemande, américaine, etc.).

En 1993, la France importait 2 224 t de mullite dont 1 097 t en provenance des Etats-Unis pour 1,1 MF (environ 1000 F/t) et 289,3 t de mullite de Grande-Bretagne pour une valeur de 2,2 MF, (soit 7 600 F/t).

8.2. BAUXITE REFRACTAIRE

La bauxite de qualité réfractaire occupe une place privilégiée dans la gamme de matières premières pour la fabrication de produits à haute teneur en alumine.

Elle est caractérisée par des teneurs en fer généralement inférieures à 2,1 % et des teneurs en alumine supérieures à 85 %. Les caractéristiques de quatre bauxites réfractaires (après calcination) sont présentées sur le tableau 10.

Composition chimique	Guyana	Brésil	Chine
Al ₂ O ₃	89,1	85,0 à 86,0	89,0
SiO ₂	6,5	9,6 à 10,2	
Fe ₂ O ₃	1,25	1,8 à 2,1	1,2
TiO ₂	3,0	1,6 à 2,2	3,3
Perte au Feu	0,15	<0,1	0,05
Densité	3,15	3,2 à 3,3	3,15
Composition minéralogique après calcination			
Corindon	65 à 70	55 à 65	70 à 80
Mullite	>15	30 à 35	< 10
Verre	12	5 à 9	20

Tabl. 10 - Spécifications de quelques bauxites réfractaires (après calcination).

La calcination est une étape essentielle dans la préparation de la bauxite réfractaire en raison de son retrait à la cuisson important.

La production mondiale dépasse 1 Mt dont 600 000 t proviennent de Chine, 250 000 t de Guyana et du Surinam et 80 000 t du Brésil.

Les produits chinois et sud-américains sont en fait assez différents dans leur comportement ; les premiers sont élaborés à partir de diaspore (Al₂O₃ H₂O), et le second de gibbsite (Al(OH)₃). Pour cette raison, les bauxites sud-américaines permettent d'atteindre des teneurs en mullite assez élevée après calcination (voir tabl. 10) tandis que les produits chinois contiennent plus de corindon.

BIBLIOGRAPHIE

BENBOW J. (1991) - Synthetic mullite : Refractories' shock absorber. *Industrial Minerals Magazine*, London., February, pp. 39-45.

BEUVELET J.-P., PREDALI J.-J., VAN LIERDEN A. (1993) - Production d'un concentré d'andalousite de haute qualité à partir d'un résidu de minerai de Glomel (France). *Les Techniques*, Décembre, pp. 15-20.

BREEN T.A.E. (1986) - Recent developments to produce synthetic mullite and fluorine by-products from Australian industrial topaz. Seventh Industrial Minerals Congress, Monte Carlo, Proceeding of Industrial Minerals Magazine.

CAROL J, MATHEWS G.W. (1983) - Sillimanite minerals as raw materials for refractories. *Industrial Minerals Magazine* (London), Refractories Supplement.

CHINNER. G.A., SWEATMAN. T.R. (1968) - Sillimanite, enstatite-sillimanite-cordierite rock, pyroxene granulite facies in north-east of Beitbridge, Zimbabwe. *Min. Mag.*, vol. 36, pp. 1052-1060.

CROOKSON J.A., FITZPATRICK W.D. (1983) - Refractories - dans *Industrial Minerals and Rocks* (compilateur Lefond, S.J., 1983). *Soc. Min. Eng., A.I.M.M.P.E.*, New York.

DELFAU M., DUHAMEL. M. (1983) - Les gisements de sillimanite, d'andalousite, de disthène, de magnésite, de graphite, de feldspaths (situation en 1983). Ressources minières françaises : Tome 14, Rap. BRGM 83 SGN 935 GMX.

DICKSON E.M. (1994) - Mullite forming minerals : overlapping and contrasting markets, dans *Industrial Minerals 11th International Congress*, Berlin. *Proceedings of Industrial Minerals Magazine*, London.

DUMAS J.-P. (1966) - Disthène des Maures (Var) - Premier test économique - Rapport BRGM//DRMM 66B6.

FENG A., WU G. (1994) - Sillimanite minerals in China : Resource and processing technology : dans *Industrial Minerals 11th International Congress*, Berlin. *Proceedings of Industrial Minerals Magazine*, London.

HARBEN P.W., BATES R.L. (1990) - Industrial Minerals : Geology and world deposits. *Industrial Minerals Division, Metals Bulletin PLC*, London, pp. 246-251.

HARRIES-REES K. (1991) - Refractories in the glass industry : speciality products dominate. *Industrial Minerals Magazine*, London, August, pp. 35-42.

HARRIES-REES K. (1992) - Refractory majors : plagued by overcapacity. *Industrial Minerals Magazine*, London, September, pp. 23-43.

HENRIQUES A. (1957) - Light blue kyanite, kyanite quartzite, Hallsjöberget, Varmland, Sweden. *Arkiv.Min Geol.*, vol., 2, pp. 271-74.

HOLROYD W.G., McCracken W.H. (1991) - Chinese refractory raw materials in the 1990s. *Industrial Minerals Magazine*, London, January, pp. 29-35.

HOLROYD W.G., McCracken W.H. (1992) - Refractory raw materials from China. *Industrial Minerals Magazine*, London, July, pp. 59-67.

LEFOND S.J. (1983) - Industrial Minerals and Rocks 5th Edition. *Soc. Min. Eng., A.I.M.M.P.E.*, New-York.

OKRUSH M., EVANS B.W. (1970) - Colourless andalusite, andalusite-sillimanite hornfels, Steinbach, Bavaria. *Lithos*, vol. 3, pp. 261-68.

PIERROT R., PICOT P., FERAUD J., VERNAUT J. (1974) - Inventaire minéralogique de la France, Alpes maritimes - Editions BRGM.

POTTER M.J. (1991) - Kyanite and related materials, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Annual Report.

SMITH D.G.W. (1965) - Mullite from a spinel-mullite-pseudobrookite-glass buchite, Sithean Sluaigh, Argyllshire, Scotland. *Am. Min.*, vol. 50, pp. 1982-2022.

WHITELY P.G. (1991) - Refractories - the next decade. *Industrial Minerals Magazine*, London, September, pp. 27-43.