

document public



mémento roches et minéraux industriels
**les attapulgites (palygorskites)
et sépiolites**

R 30001
GEO SGN 89



document public

mémento roches et minéraux industriels
les attapulgites (palygorskites)
et sépiolites

P. Le Berre

septembre 1989
R 30 001

GEO SGN 89

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Département Géologie
Service Roches et Minéraux Industriels
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France - Tél.: (33) 38.64.34.34

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	01
1 - Economie et Marché	01
1.1. Marché français	01
1.1.1. Répartition en fonction des utilisations	01
1.1.2. Sources d'approvisionnement	01
1.1.3. Tendances d'évolution	02
1.1.4. Mode d'approvisionnement	04
1.1.5. Niveau des prix	04
1.2. Production mondiale	04
1.2.1. Espagne	04
1.2.2. Sénégal	06
1.2.3. Etats-Unis	06
2 - Géologie	07
2.1. Minéralogie	07
2.2. Description des gisements	07
2.2.1. Les gisements espagnols	07
2.2.2. Les gisements d'attapulgite du Sud-Est des Etats-Unis	16
2.2.3. Les gisements français	19
2.3. Essai de synthèse concernant la genèse et le mode de gisement des argiles fibreuses	26
2.3.1. Genèse des argiles fibreuses	26
2.3.2. Mode de formation des gisements	26
3 - Propriétés et utilisations des argiles fibreuses	28
3.1. Propriétés	28
3.2. Utilisation des argiles fibreuses	28
3.2.1. Fabrication de granulés absorbants	28
3.2.2. Utilisation en agriculture	29
3.2.3. Nourriture animale	29
3.2.4. Charges dans les peintures - plastiques - caoutchoucs	30
3.2.5. Pharmacie - cosmétiques	31
3.2.6. Décoloration des huiles	31
3.2.7. Supports de catalyseurs	32
3.2.8. Papier NCR	32
3.2.9. Forage	32
3.2.10. Autres utilisations	33
4 - Critères d'exploitabilité et spécifications industrielles	34
4.1. Principaux critères d'exploitabilité	34
4.1.1. Critères liés au gisement	34
4.1.2. Critères liés à la matière brute	34
4.2. Spécifications industrielles	35
4.2.1. Caractéristiques des granulés absorbants	35
4.2.2. Spécifications concernant les argiles fibreuses utilisées en forage	36

5 - Mode de traitement	38
5.1. Fabrication de granulés absorbants	38
5.1.1. Exploitation de sépiolite de la région de Madrid	38
5.1.2. Exploitation d'attapulгите de la région de Dakar	38
5.1.3. Exploitation d'attapulгите de Quincy, près d'Attapulгus	39
5.2. Fabrication de produits pulvérulents	39
6 - Produits de substitution	40
Bibliographie sommaire	41

INTRODUCTION

Les attapulgites (ou palygorskites) et les sépiolites sont des argiles généralement constituées de fibres de l'ordre de 1 à 3 microns de long. Elles sont parfois rassemblées dans le groupe des hormites

Les termes "attapulgite" (d'Attapulgius - Georgie, USA) et "palygorskite" (de Palygorsk, province de Perm, URSS) désignent le même type d'argile. Le terme "palygorskite" devrait être employé en priorité d'après les recommandations de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles. Mais on utilise généralement le terme "attapulgite" pour qualifier les argiles de ce type exploitées en carrière et ayant des applications industrielles (attapulgite du Sénégal ou des USA, par exemple).

L'appellation "sépiolite" dérive du mot grec "seiche" car la forme compacte de cette argile rappelle la coquille interne poreuse et légère de ce mollusque.

Ces argiles fibreuses se présentent, à l'état macroscopique, sous des faciès variés, d'où d'anciens noms très imagés : compact (sépiolite alors appelée meerscham ou écume de mer), en plaques (attapulgite alors appelée cuir ou liège ou bois de montagne), terreux ...

Elles ont été utilisées, aux 18ème et 19ème siècles, pour la fabrication de pipes et de porcelaine (sépiolite espagnole), comme terre à foulon pour le nettoyage de la laine (attapulgite américaine). Actuellement, elles sont principalement exploitées pour la production de granulés absorbants (litières animales, nettoyage de sol, supports phytosanitaires).

1. ECONOMIE ET MARCHE

1.1. Marché français (d'après B.GIRARDON, 1987)

La consommation française d'argiles fibreuses s'est élevée en 1986 à 163 600 t dont 111 500 t de sépiolite (68 %) et 52 100 t d'attapulgite (32 %).

1.1.1. Répartition en fonction des utilisations

Ces argiles sont principalement utilisées comme litières pour animaux domestiques : 104 000 t de sépiolite et 40 000 t d'attapulgite représentant 88 % de la consommation globale (ajouts minéraux du type calcaire broyé exclus).

Ces matériaux sont également utilisés comme :

- | | |
|---|----------|
| - absorbants pour sols industriels : | 11 000 t |
| - supports de produits phytosanitaires : | 5 500 t |
| - médicaments, charges pour les engrais, boues de forage, divers ...: | 3 150 t |

1.1.2. Sources d'approvisionnement

La production française est très faible : 1 500 t/an d'attapulгите - smectite sont extraites par la société Expansia à Mormoiron dans le Vaucluse. Toutefois, la mise en exploitation d'un gisement situé à Couleuvre (Allier) est en cours d'étude par le BRGM.

Le marché est actuellement satisfait par des importations en provenance de trois pays : l'Espagne, le Sénégal et les Etats-Unis. Les tonnages importés étaient les suivants en 1986 :

- Espagne	117 000 t
- Sénégal	42 650 t
- Etats-Unis	2 500 t
- Total	162 150 t

Le tableau 1 synthétise la consommation française d'attapulгите et de sépiolite en fonction des utilisations et des provenances. Ces importations représentent un déficit de la balance commerciale française de l'ordre de 120 millions de francs.

1.1.3. Tendances d'évolution

La consommation française a fortement progressé au cours des quinze dernières années. Elle est passée de 20 000 t en 1972 à 163 600 t en 1986, soit un taux de croissance annuel moyen de l'ordre de 16 %.

Cette augmentation très forte du marché des attapulгites et sépiolites est due essentiellement à la croissance exceptionnelle du marché des litières pour chats.

Le marché des absorbants pour sols industriels a connu une forte progression jusqu'en 1983 puis s'est stabilisé. Les autres utilisations semblent en régression (supports phytosanitaires, charges pour engrais, boues de forage).

1.1.4. Mode d'approvisionnement

Ces produits arrivent en France soit en vrac, soit déjà conditionnés en sacs de 2, 5, 10, 20 kg. Les attapulгites du Sénégal sont transportées en vrac par bateaux jusqu'aux ports de Rouen et Villefranche/Saône. Les produits d'origine espagnole sont livrés en vrac ou en sacs, principalement par camions de 25 t (90 % des importations). Mais une faible part arrive par bateaux aux ports de Villefranche/Saône, Fécamp et Rouen. Les attapulгites américaines sont importées sous forme conditionnée en provenance directe des Etats-Unis (par bateaux) ou via l'Europe du Nord (par camions).

	Litières (t)	Absorbants (t)	Phytosanitaires (t)	Engrais (t)	Boues de forage (t)	Pharmacie (t)	Autres (t)
Espagne							
- TOLSA	55 000	4 000	2 500				
- autres	49 000	5 000	1 500				
Sénégal							
- Rhône-Poulenc	40 000	2 000		250	400		?
- Ceca SA							
USA							
- Floridin Co			1 500	500			250
- Engelhard				250			
France							
- Expansia						1 500	
TOTAL	144 000	11 000	5 500	1 000	400	1 500	250

Tableau 1 - Consommation française d'attapulгите et sépiolite dans les différents secteurs d'utilisation (données 1986), d'après B. GIRARDON (1987)

Les produits importés en vrac sont ensachés par des conditionneurs français : Paul Maquiné et Fils (PMF), Euroabsorbant, STP, Landco Fernandez, Etablissements Gazé, Maprochime, Moglia, Socodis. Des ajouts de calcaire broyé sont alors parfois réalisés (proportion pouvant atteindre 40 %).

1.1.5. Niveau des prix

- Litières pour chats

Le prix de vente des litières varie très fortement d'une marque à une autre et pour une même marque, d'un magasin à un autre. Ces prix ne sont pas toujours en rapport avec la qualité des produits.

Quelques exemples de prix de vente 1987 en magasin (sacs de 5 kg T.T.C.) :

- Intermarché - Leclerc	1 670 à 1 700 F/t
- Radar - Suma	2 100 F/t
- Auchan - Euromarché - Bravo	2 390 - 2 400 F/t
- Monoprix	2 500 F/t
- détaillants	3 800 à 5 200 F/t

- Absorbants pour sols industriels, supports phytosanitaires, boues de forage

Le prix de vente de ces matériaux est généralement situé entre 1 500 et 2 000 F/t H.T. (chiffres 1988).

1.2. Production mondiale (cf. liste des producteurs en annexe)

1.2.1. Espagne

La production est principalement assurée par le groupe TOLSA, premier producteur mondial de sépiolite. Les carrières et usines sont situées dans le secteur Vallecas-Vicalvaro près de Madrid et à Yuncillos près de Tolède (cf. fig. 1).

La principale usine, dans la région de Madrid, est capable de produire 400 kt/an de granulés absorbants pour litière animale, support de pesticides, nourriture animale, support de catalyseur. L'usine de Tolède produit de la sépiolite très pure pour les applications rhéologiques. La production 1984 a été de 335 kt dont 85 % pour absorbants, 7,5 % pour nourriture animale et 4 %, pour support de pesticides.

La société Hefran, filiale de Tolsa, a produit en 1984 près de Séville (Lebrija) environ 30 kt de marne à sépiolite pour absorbants (83 %) et supports (17 %).

La société Minas de Torrejon (MITOSA), autre filiale de Tolsa, exploite un gisement d'attapulgit dans la région de Torrejon el Rubio, près de Caceres. La production qui a atteint 14 kt en 1984 est principalement destinée aux marchés du forage et de la nourriture animale.

Mis à part le groupe Tolsa, d'autres entreprises produisent des argiles fibreuses : Sepiolsa, Ares, Myta (cf. annexe).

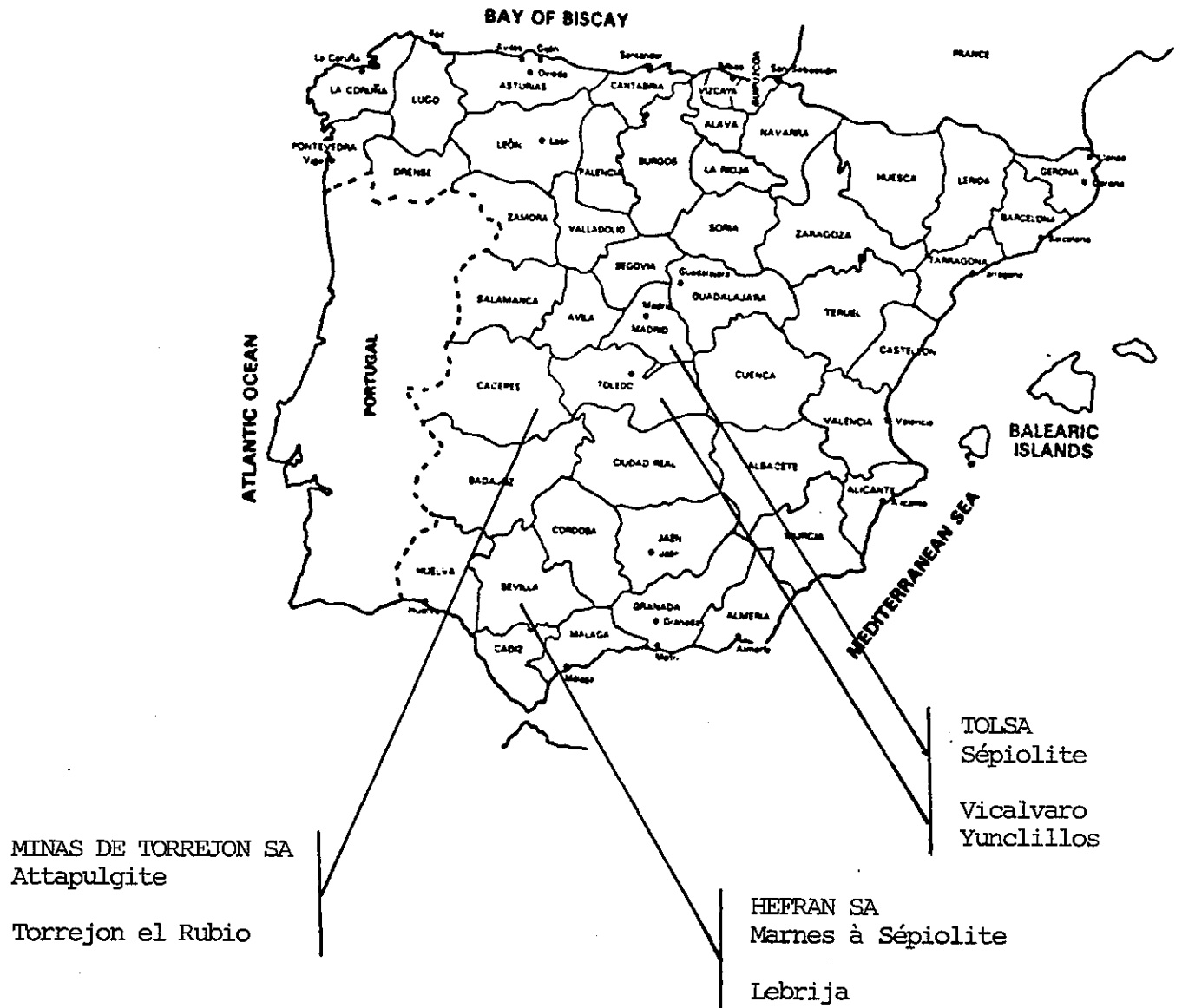


Figure 1 - Situation géographique des sites d'extraction de sépiolite et d'attapulgite de la Société TOLSA et de ses filiales

1.2.2. Sénégal

L'attapulгите du Sénégal est essentiellement produite par la Société Sénégalaise des Phosphates de Thiès (S.S.P.T.), filiale à 50 % de Rhône-Poulenc. Elle exploite un gisement situé dans la région de Pout (entre Dakar et Thiès). L'usine de traitement d'argile, située à Thiès sur le site de l'usine de phosphate, a augmenté sa capacité de production de granulés absorbants de 100 à 300 kt/an en 1985.

Une autre société, la CECA, produit également de l'attapulгите en petite quantité (de l'ordre de 0,5 à 1 kt/an) pour le marché des engrais et boues de forage.

1.2.3. Etats-Unis

La production d'attapulгите des USA est voisine de 800 kt/an (d'après Mineral Yearbook, 1985). Elle est concentrée dans le secteur Attapulgitus-Quincy à la frontière Géorgie - Floride. Trois compagnies sont impliquées dans cette production :

- Floridin Co

Cette société est une filiale de Pennsylvania Glass Sand Corp of Pittsburg appartenant au groupe Rio Tinto Zinc. Elle possède deux usines à Quincy (Floride) ; l'une produit des granulés séchés et des granulés calcinés (pour supports de pesticides, litières animales, absorbants industriels), l'autre produit de l'attapulгите pulvérulente (pour forage, engrais en suspension, catalyse).

- Engelhard Minerals and Chemical Corp

Cette société produit de l'ordre de 300 kt/an d'attapulгите dans son usine située près d'Attapulgitus en Géorgie : granulés séchés et granulés calcinés pour litières animales, supports pour l'agriculture, décoloration des huiles ; argile pulvérulente pour forage, mise en suspension d'engrais, pharmacie.

- The Milwhite Co Inc

L'exploitation située à Attapulgitus est de dimension moyenne (55 kt/an de capacité) et produit des granulés pour litières animales, support pour l'agriculture et le raffinage des huiles, ainsi que de l'argile pulvérulente pour peinture, forage, engrais en suspension.

D'autres compagnies telles que Oil Dri Corporation of America, produisent des argiles à faible teneur en attapulгите, dans le secteur de Meigs-Ochlocknee (à 50 km environ au Nord - Est d'Attapulgitus). Ces argiles sont utilisées pour la fabrication de litières animales, absorbants d'huile, supports de pesticides et comme agent fluidifiant pour la nourriture animale.

2 - GEOLOGIE

2.1. Minéralogie (d'après S. CAILLERE et al., 1982)

Les attapulgites (ou palygorskites) et les sépiolites sont des minéraux argileux constitués de rubans du type talc (minéral à 10 Å constitué par une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques). Les tétraèdres de silice sont inversés quand on passe d'un ruban à l'autre de sorte que ces minéraux présentent, en coupe, une structure en brique creuse (cf. fig. 2 et 3). Les canaux créés par la disposition alternée des rubans sont remplis par de l'eau zéolitique.

La principale différence entre sépiolites et palygorskites réside dans la largeur des rubans.

Les formules générales de ces minéraux (1/2 maille) sont les suivantes :

attapulgite (palygorskite) $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4, 4 \text{H}_2\text{O}$

sépiolite $\text{Si}_{12} \text{Mg}_8 \text{O}_{30} (\text{OH})_4 (\text{OH}_2)_4, 8 \text{H}_2\text{O}$

Des substitutions sont possibles, en particulier pour les attapulgites ; substitution de Si par Al en position tétraédrique et de Mg par Al ou Fe^{3+} en position octaédrique.

De telles substitutions peuvent aussi exister pour les sépiolites devenant alors alumineuses ou ferrifères (xylotile). Il existe également des sépiolites manganésifères, sodiques (loughlinite de Turquie) ou contenant de la matière organique (turanite de Turquie).

2.2. Description de gisements

2.2.1. Les gisements espagnols (d'après E. GALAN et A. CASTILLO, 1984)

Les principaux gisements exploités en Espagne sont situés dans la région Madrid - Tolède, près de Séville et de Caceres.

Les gisements de sépiolite de la région Madrid-Tolède

Ils se sont déposés dans la partie centrale du bassin tertiaire du Tage (Tajo) où un faciès détritique (conglomérats et sables) issu de la destruction des montagnes voisines s'interpénètre vers le centre du bassin avec un faciès évaporitique (argiles gypsifères, sel, calcaires, marno-calcaires).

Entre ces deux faciès, un faciès de transition marno-argileux contenant les niveaux à sépiolite a été individualisé et décomposé de la manière suivante (cf. fig. 4) :

Figure 2 : Projection sur le plan (001) de la maille d'attapulgite (partiellement dioctaédrique) d'après DRITZ (1971) - (d'après S. CAILLERE et al., 1982)

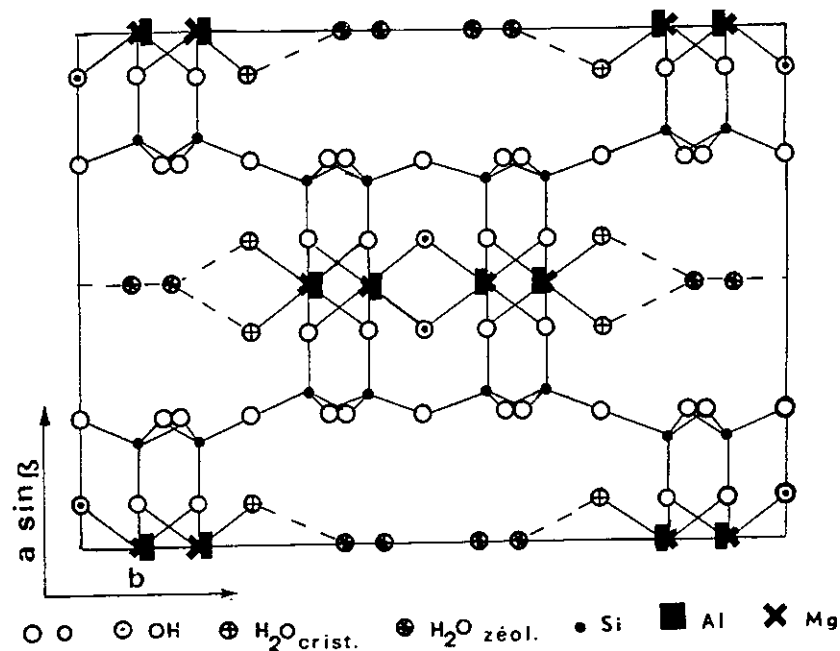
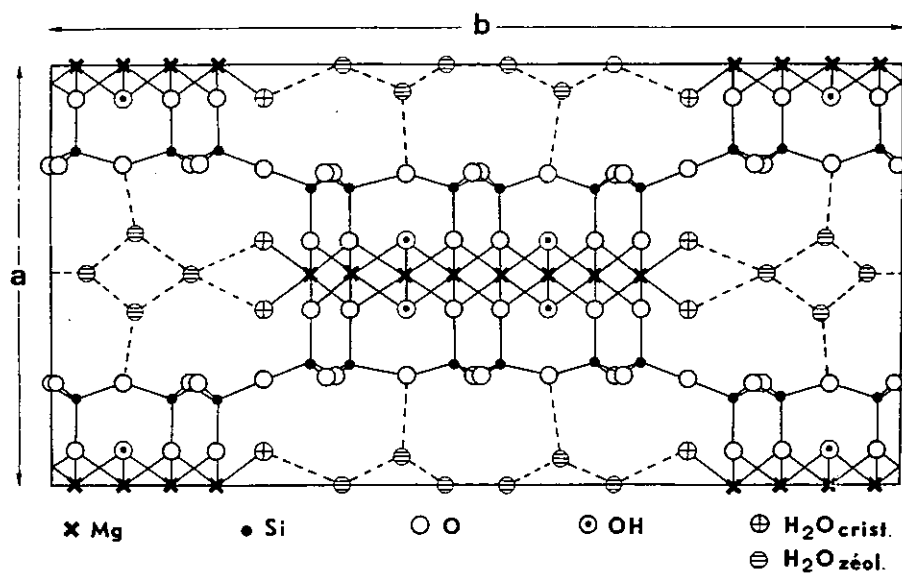


Figure 3 : Projection sur le plan (001) de la maille de la sépiolite, d'après BRAUNER et PREISSINGER (1956) - (d'après S. CAILLERE et al., 1982)



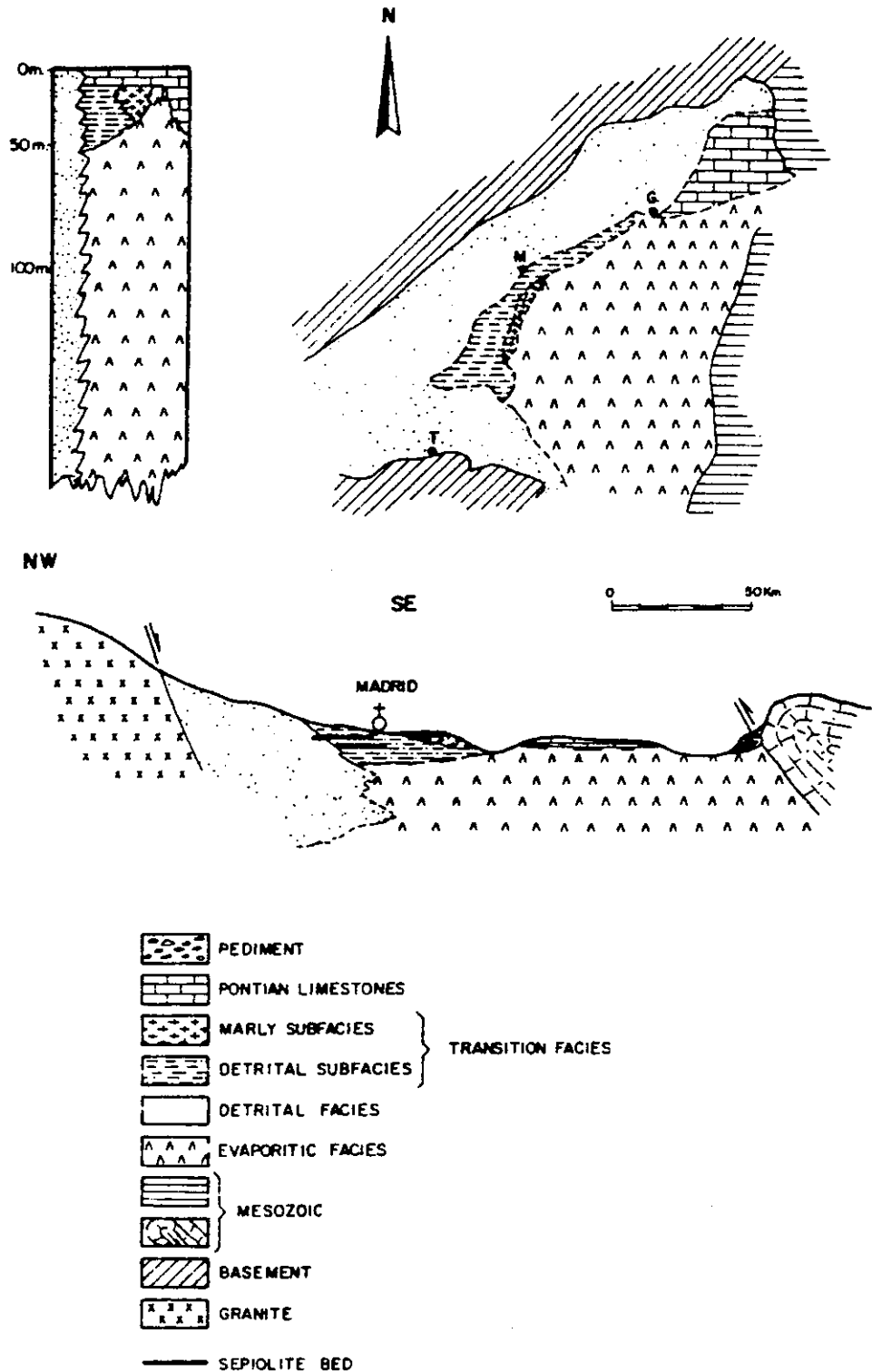


Figure 4 : Coupe géologique NW-SE de la partie centrale du bassin du Tage (d'après E. GALAN et A. CASTILLO, 1984)
 M = Madrid, T = Toledo, G = Guadalajara

- subfaciès détritique :

niveau basal argileux à illite et smectite mal cristallisée à passées lenticulaires de dolomie se terminant par une couche discontinue de sépiolite (2 m d'épaisseur maximum)

niveau supérieur de sable fin micacé contenant une couche de sépiolite rosée plus continue et plus épaisse (4 m), associée à des cherts et de la calcite.

- subfaciès marneux :

Il comprend des calcaires, calcaires marneux et argiles smectiques (saponite) et se termine par une couche brune de chert et sépiolite massive (attapulgite parfois dominante).

Les principaux gisements en exploitation sont les suivants :

- gisement de sépiolite de Vallecas - Vicalvaro

Il est situé au Nord-Est de la ville de Madrid et couvre une superficie de 6,6 km². Deux couches de sépiolite sont présentes dans le subfaciès détritique (cf. fig. 5). La couche supérieure passe latéralement à des cherts et la couche inférieure passe latéralement à de la smectite (stévensite - saponite). La teneur en sépiolite est comprise entre 65 et 95 %, elle est accompagnée par du quartz, du feldspath, des carbonates, de l'illite, de la smectite. C'est le plus gros gisement de sépiolite (90 % des réserves mondiales).

- gisement de sépiolite de Yuncillos

Situé à 15 km au Nord de Tolède, il s'étend sur environ 3 km². Comme dans le gisement précédent deux couches de sépiolite sont présentes dans le subfaciès détritique (cf. fig. 5) : la couche supérieure de composition variable contient une quantité notable de smectite Mg et de gros nodules de chert, la couche inférieure est plus pure.

Ces gisements se sont mis en place en bordure de bassin lacustre continental (fig. 6). Les eaux de ruissellement ont alimenté le bassin en matériaux détritiques et en ions provenant du démantèlement des montagnes voisines. Les sédiments grossiers se sont déposés dans les zones proximales alors que les sédiments fins ont atteint les zones distales des cônes alluviaux (subfaciès détritique). Dans les zones lacustres typiques, une sédimentation évaporitique avec dépôt d'éléments très fins s'est produite (subfaciès marneux et faciès évaporitique). Les sépiolites sont des minéraux néoformés ayant pris naissance à partir de solutions riches en Si et Mg, de pH compris entre 8 et 9.

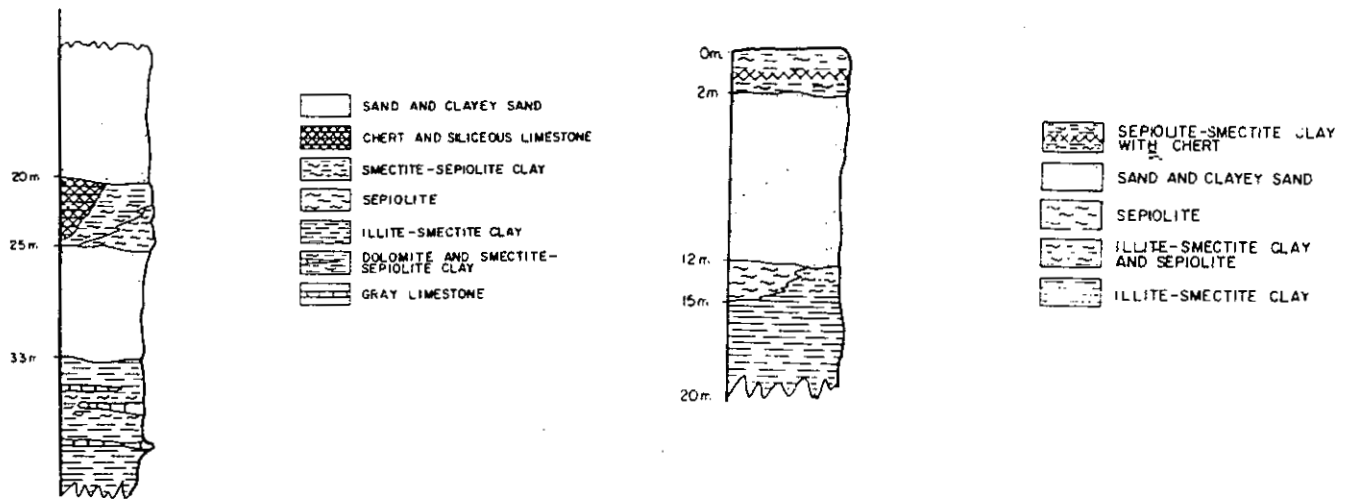


Figure 5 : Log à Vicalvaro (Madrid) et à Yuncillos (Tolède) (d'après E. GALAN et A. CASTILLO, 1984)

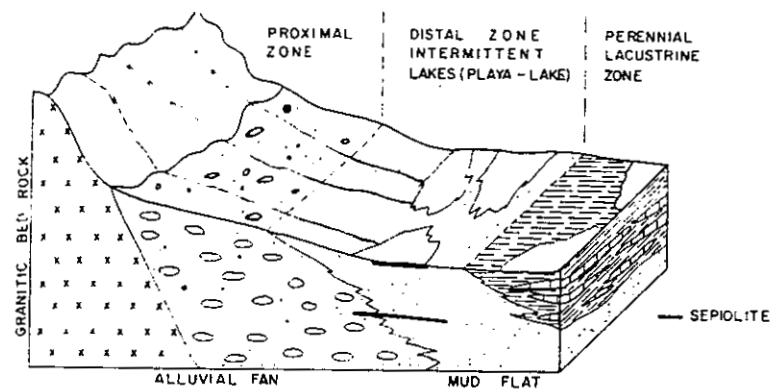


Figure 6 : Bloc diagramme montrant l'environnement sédimentaire lors de la formation de sépiolite dans le bassin du Tage (d'après E. GALAN et A. CASTILLO, 1984)

. Le gisement de sépiolite - attapulгите de Lebrija, près de Séville

Ce gisement se situe dans des formations pliocènes continentales du bassin de la Guadalquivir. Ces formations qui reposent sur des argiles miocènes d'origine marine ont été divisées en deux niveaux (cf. fig. 7) :

- niveau de calcaire marneux de 25 à 30 m d'épaisseur reposant généralement sur des calcaires silicifiés ou à cherts (parfois aussi sur des diatomites) et contenant des couches d'argile marneuse brun-noir, brun-clair ou blanc-rose (jusqu'à 1 m d'épaisseur) appelées "Tierra del Vino" car elles ont été utilisées pour la clarification du vin.

- niveau à attapulгите (15 m d'épaisseur) composé de couches d'attapulгите (0,3 - 3 m d'épaisseur) et de bancs de calcaire riche en microfaune (faciès saumâtre).

La "Tierra del Vino" est composée de 50 % calcite - 50 % sépiolite (smectite, palygorskite, quartz en petite quantité). Dans le niveau à attapulгите, les deux minéraux argileux présents sont l'attapulгите et l'illite ; la teneur en attapulгите varie entre 35 et 75 %.

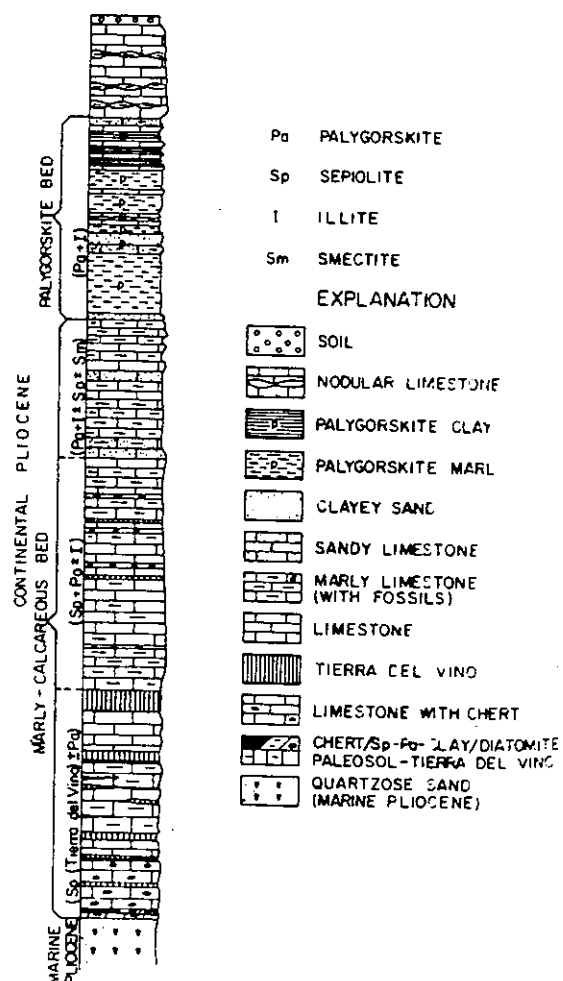
Cette sédimentation s'est produite en milieu lacustre saumâtre ou périmarin. Les reliefs voisins (dolérites, dolomies) ont fourni Si et Mg (Si pouvant provenir également de la dissolution de diatomées). Dans ces conditions liées à une stabilité tectonique et à un climat aride, la sépiolite s'est formée à partir d'éléments en solution de pH voisin de 8. Plus tard, après une altération significative des reliefs liée à un climat plus humide et à un approfondissement du bassin, de grandes quantités d'ions Mg, Si, Fe et des minéraux détritiques arrivèrent dans le bassin. Dans ces conditions, l'attapulгите a cristallisé à la place de la sépiolite par néoformation à partir des éléments chimiques en solution ou transformation de minéraux argileux hérités. Dans le gisement de Lebrija, la relation étroite entre illite et palygorskite permet d'envisager l'hypothèse d'une transformation illite - palygorskite.

. Le gisement de palygorskite de Torrejon el Rubio,, près de Caceres

Ce gisement est situé dans le bassin tertiaire de Torrejon el Rubio qui occupe une superficie de 250 km² (37 km de longueur maximum).

Le substratum est constitué de schistes ardoisiers cambriens à pyrite disséminée et filons de quartz laiteux, altérés en argile blanc - verdâtre dans la partie supérieure. Il est recouvert par les formations suivantes :

Figure 7 : Colonne stratigraphique du gisement de sépiolite-attapulgite de Lebrija, près de Séville (d'après GALAN et FERRERO, 1982)



	Values	Q	Pa	Il	Sm	Ch-K	F	Do	Ca-Cb-Sp
Illitic zone	Range	15-35	Ind.-30	25-55	Ind.-20	Ind.-10	0-10	0-15	
	Norm	20-25	15-20	35-40	10	5	Ind.-5	0	very little
Palygorskite zone	Range	10-45	35-70	Ind.-15	0-15	0-5	0-5	0-60	
	Norm	30-40	45-50	10	5	Ind.	Ind.	0-20	little
Alteration zone	Range	5-45	25-45	25-5	10-Ind.	5-20	Ind.-5	0-40	
	Norm	25-30	30-40	10-15	5	5-10	Ind.	0	little
Slate	Range	15-40	-	25-35	Ind-5	10-50	5-15	-	
	Norm	25-30	-	25-30	Ind	30-35	10	-	

Q = Quartz; Pa = Palygorskite; Il = Illite; Sm = Smectite;
 Ch = Chlorite; K = Kaolinite; F = Feldspars; Do = Dolomite;
 Ca = Calcite, Cb = Cristobalite; Sp = Sepiolite; Ind = Traces.

Tableau 2 : Composition minéralogique des matériaux du gisement de Torrejon (d'après E. GALAN et A. CASTILLO, 1984)

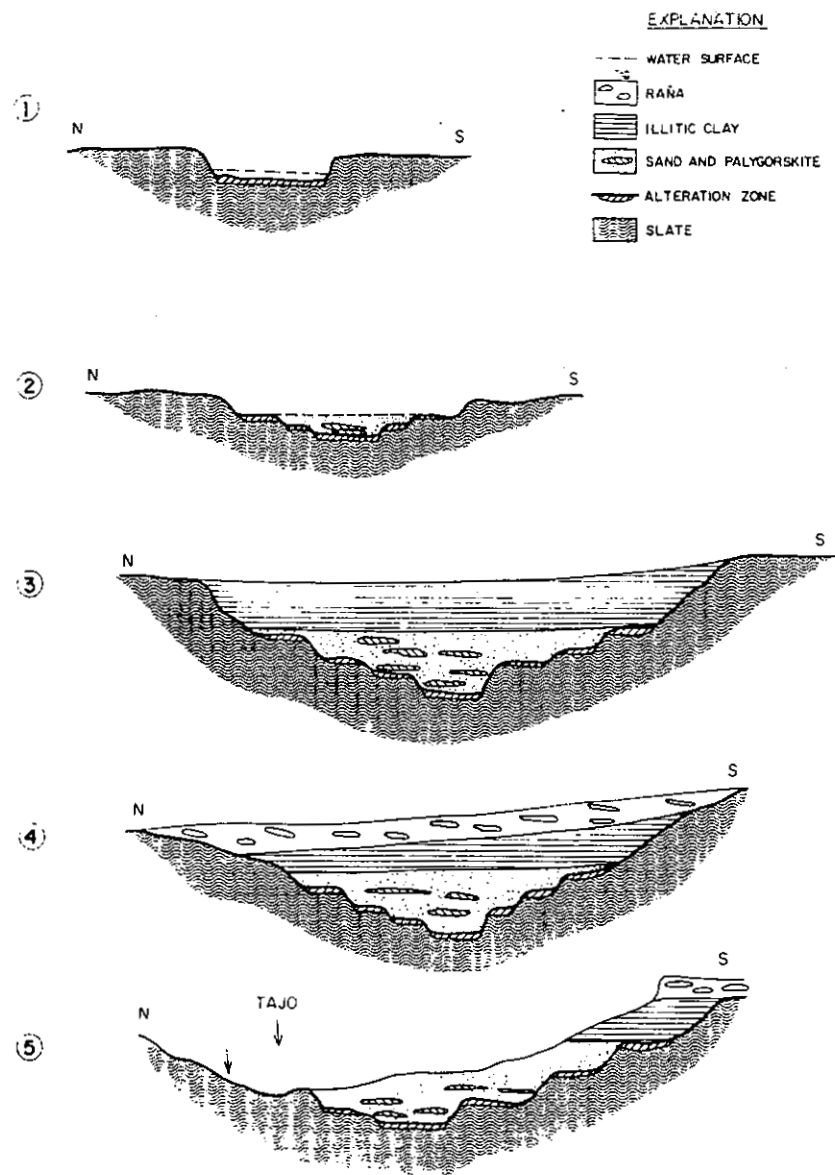


Fig. 8 - Formation de l'attapulгите dans le bassin de Torrejon (d'après E. GALAN et A. CASTILLO, 1984)

- un niveau argilo-détritique (épaisseur 6 à 50 m) composé par des sables et graviers alternant avec des argiles ; on observe à la base une couche d'argile à fragments de schiste altéré d'épaisseur comprise entre 0,3 et 3 m.

- le "rana", conglomérat rougeâtre à galets de quartzite formant les reliefs et correspondant à un dépôt de cône alluvial (fin Miocène - Pliocène).

Les schistes du substratum sont principalement composés de quartz, feldspath, mica et chlorite. Dans la zone supérieure altérée, il apparaît de l'attapulгите. Ce minéral se retrouve à la base du niveau argilo - détritique (teneur jusqu'à 70 %), alors que l'illite domine dans la partie supérieure de ce niveau (cf. tableau 2).

L'attapulгите de ce gisement serait issue de l'altération du substratum schisteux. La réactivation de fractures lors de l'orogénèse alpine a permis la création de lacs intermittents dans des dépressions. L'augmentation de l'acidité de l'eau par oxydation de la pyrite a engendré une altération superficielle du schiste, la libération des éléments alcalins et ferro-magnésiens contenus dans les micas et les chlorites et la transformation de ces minéraux en attapulгите. Comme les compositions chimiques des schistes et de la zone altérée à attapulгите sont similaires, on peut supposer que cette transformation s'est effectuée en système clos. Puis, le développement du bassin a permis le transport et l'accumulation de matériaux détritiques et d'éléments en solution. De l'attapulгите a pu alors cristalliser par réaction entre ces éléments et les phyllosilicates dégradés (cf. fig. 8).

2.2.2. Les gisements d'attapulгите du Sud-Est des Etats-Unis

(d'après C.E. WEAVER, 1984)

Ces gisements sont situés près de la frontière Géorgie - Floride, dans le district Meigs - Attapulgis - Quincy. Ils se sont déposés au cours du Miocène, dans un chenal étroit mettant en communication l'Océan Atlantique et le Golfe du Mexique (cf. fig. 9). Ils constituent des lentilles au sein de formations essentiellement sableuses.

Deux types de gisements sont en exploitation :

- des gisements primaires situés dans la région Attapulgis - Quincy.
- des gisements détritiques, situés plus au Nord, dans la région Meigs-Ochlocknee.

Les gisements primaires se sont déposés en zone péri-marine, au cours du Miocène inférieur. Les couches d'attapulгите sont relativement pures et ont une épaisseur de l'ordre de 1 à 3 m. L'étude détaillée d'un sondage réalisé dans l'exploitation de La Camelia, près d'Attapulgis (cf. fig. 10), montre que ces couches à attapulгите se sont déposées en milieu lagunaire, au cours de deux phases de régression séparées par une période de transgression (milieu de dépôt variant de marin peu profond à tidal, lagunaire ou émergé).

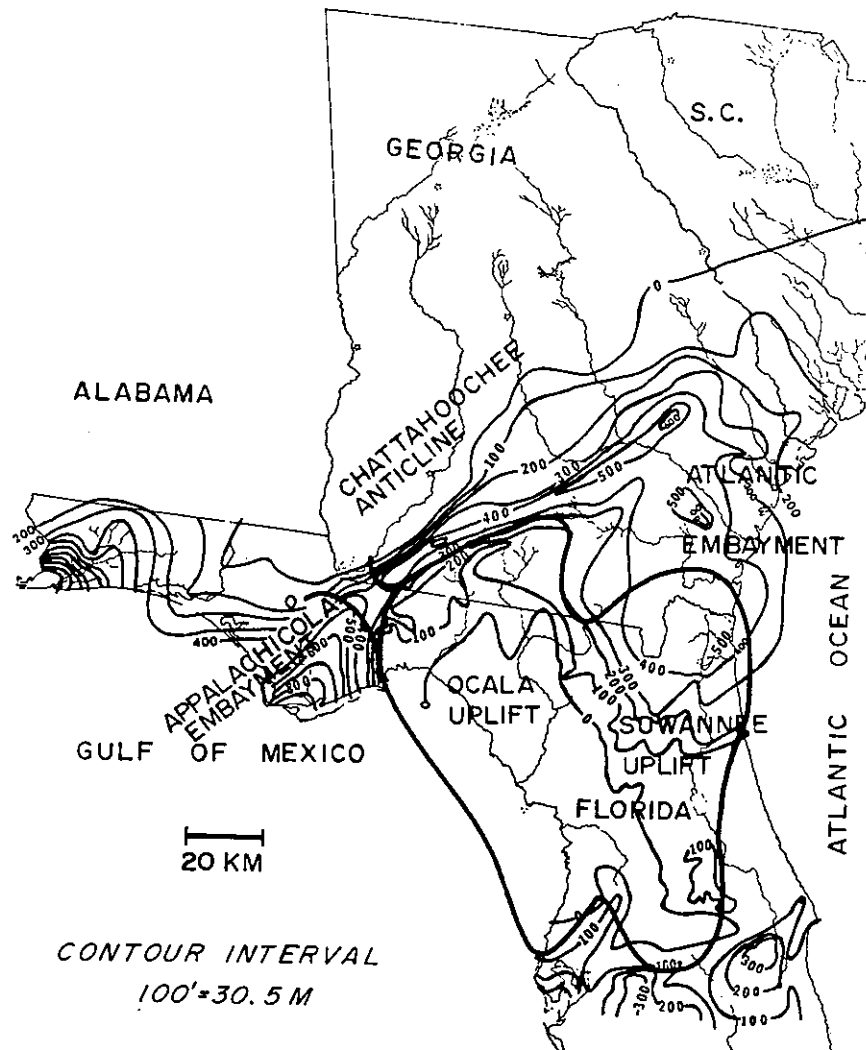


Figure 9 : Carte en isopaques du Miocène du SE des Etats-Unis ; mise en évidence d'un chenal entre Océan Atlantique et golfe du Mexique (d'après C.E. WEAVER, 1984)

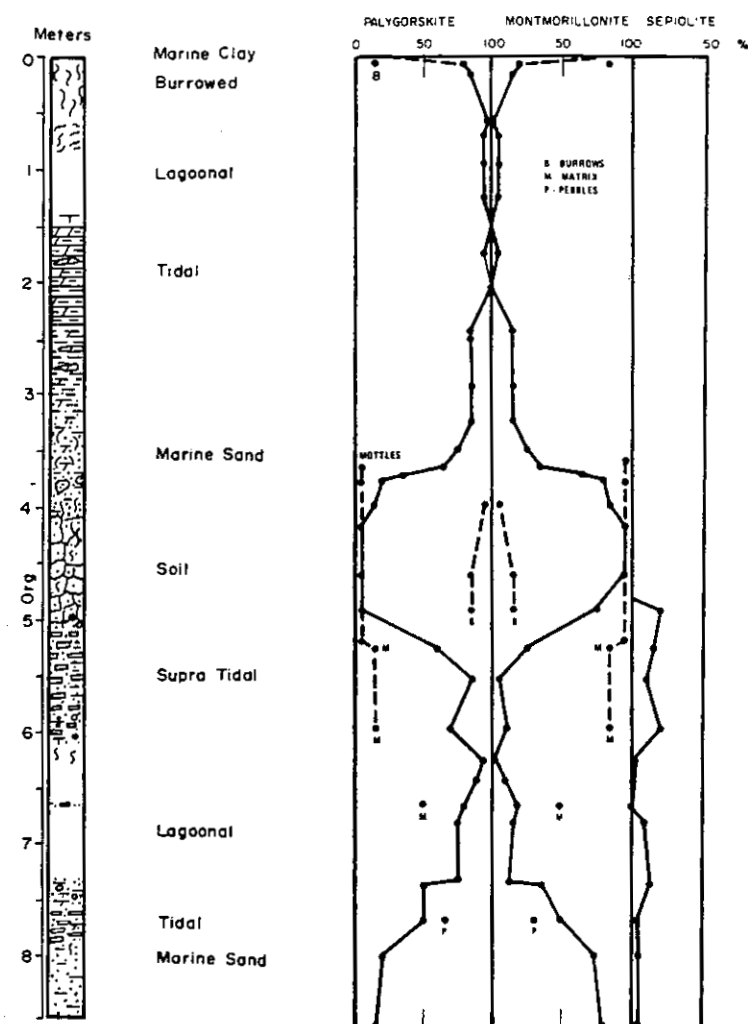


Figure 10 : Lithologie et minéralogie du sondage MC-1 de la Camelia (Floride). Deux cycles de régression et transgression sont évidents (d'après C.E. WEAVER, 1984)

Ce minéral serait principalement issu de la transformation de smectite en eau calme et saumâtre.

Les gisements détritiques datent du Miocène moyen et proviennent du démantèlement des argiles des gisements primaires déposés sur les reliefs avoisinants. Ces gisements sont généralement plus épais (3 - 15 m), ils sont composés de couches d'argiles contenant 20 à 70 % d'attapulгите - sépiolite associées à des couches d'argiles à smectite (cf. fig. 11). Les diatomées et spicules d'éponge sont abondants (jusqu'à 30 %) et sont caractéristiques d'une sédimentation marine. Des grains et galets d'argile sont également abondants. Ces gisements se sont déposés dans des dépressions entre les reliefs du Miocène inférieur lors de la transgression du Miocène moyen.

2.2.3. Les gisements français

Des couches d'argiles fibreuses ont été repérées dans les formations tertiaires de nombreux bassins français :

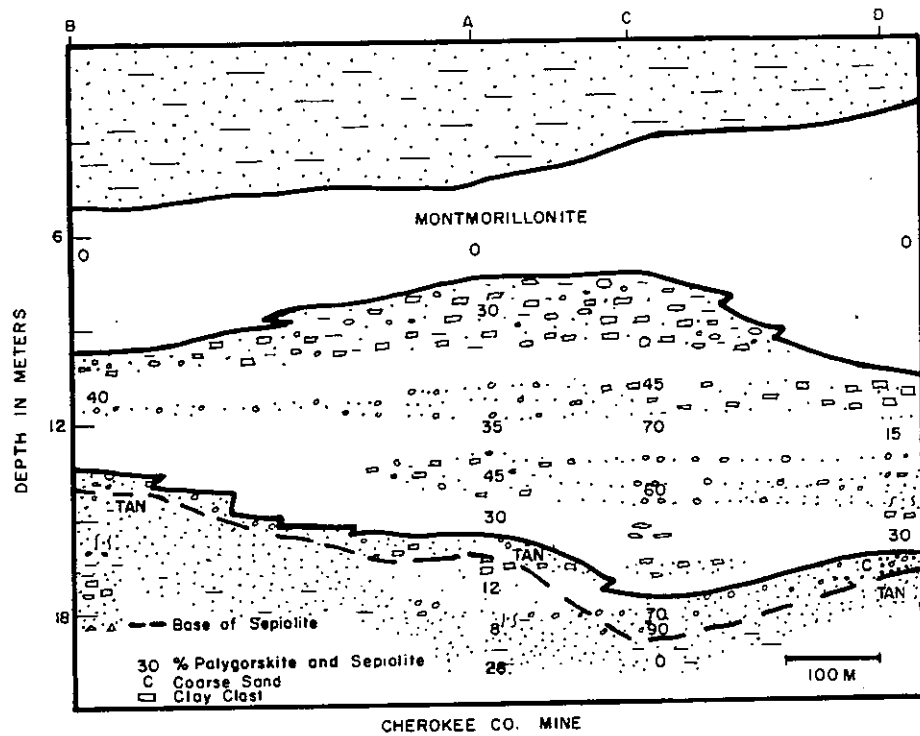
- nombreux indices dans les Bassins parisien et aquitain (épaisseur des couches généralement faible).
- bassin de Mormoiron (Vaucluse) et synclinal de Salinelles (Gard) étudiés par N. TRAUTH (couches ayant fait l'objet de petites exploitations)
- petits bassins du Massif Armoricaïn étudiés par J. ESTEOULE - CHOUX.
- bassin de Coulevre (Allier) étudié par le BRGM.

. *Le gisement de sépiolite de Salinelles (Gard) d'après N. TRAUTH (1977)*

Ce gisement se situe à 25 km à l'Ouest de Nîmes, dans le synclinal de Salinelles (ou de Campagne), compartiment effondré de la partie sud du bassin de Sommières. Les formations de ce synclinal, datant de l'Oligocène supérieur, ont été divisées en quatre unités lithologiques qui sont de bas en haut :

- le calcaire de Pondres constitué par un ensemble de bancs calcaires et de marne (épaisseur 25 à 80 m).
- les marnes et grès de la Bénovie, série déritique grossière (épaisseur 30 à 60 m).
- le calcaire de Salinelles qui contient les niveaux à sépiolite ayant fait l'objet d'une exploitation souterraine.
- les cailloutis de la plaine de Campagne, marnes, grès, sables et conglomérats.

Figure 11 : Coupe N.S. à travers la Cherokee Compagny Mine, NW Thomas County (Géorgie) (d'après C.E. WEAVER, 1984)



Au niveau de l'exploitation, le calcaire de Salinelles (épaisseur : 35 m) a été divisé en trois zones (cf. fig. 12). A la base, la zone 1 est constituée de dolomie blanche d'aspect crayeux à silicifications abondantes et se termine par 4 à 6 couches d'argile à sépiolite brune de 20 à 60 cm d'épaisseur (puissance cumulée : 1 à 1,5 m). La zone 2 n'est plus formée de dolomie, mais de calcaires crayeux à la base et compacts au sommet. La zone 3, très réduite, est constituée de marnes vertes.

Les couches à sépiolite semblent présentes uniquement dans la région de Salinelles. Elles ne sont pas vraiment continues mais forment plutôt des lentilles qui se relaient. La sépiolite se rencontre pratiquement pure, des rognons de silex ou de calcaire sont les principales impuretés.

Cette sépiolite se serait précipitée sur une faible épaisseur d'eau dans des flaques peu profondes, à partir d'éléments solubles issus des roches sédimentaires affleurant aux alentours du lac de Salinelles. Puis les arrivées d'eau temporaires auraient assuré le transport de ces minéraux vers des dépressions suffisantes pour permettre leur accumulation en minces couches sédimentaires. Enfin une arrivée d'eau plus massive aurait envahi la région du lac et permis la précipitation des carbonates sur une grande étendue.

La sépiolite de Salinelles serait, par conséquent, le double résultat d'une précipitation chimique dans des flaques peu profondes et d'une accumulation en lentilles dans la série sédimentaire.

. *Le gisement de Mormoiron (Vaucluse) d'après N. TRAUTH (1977) et M.M. VALLERON (1981)*

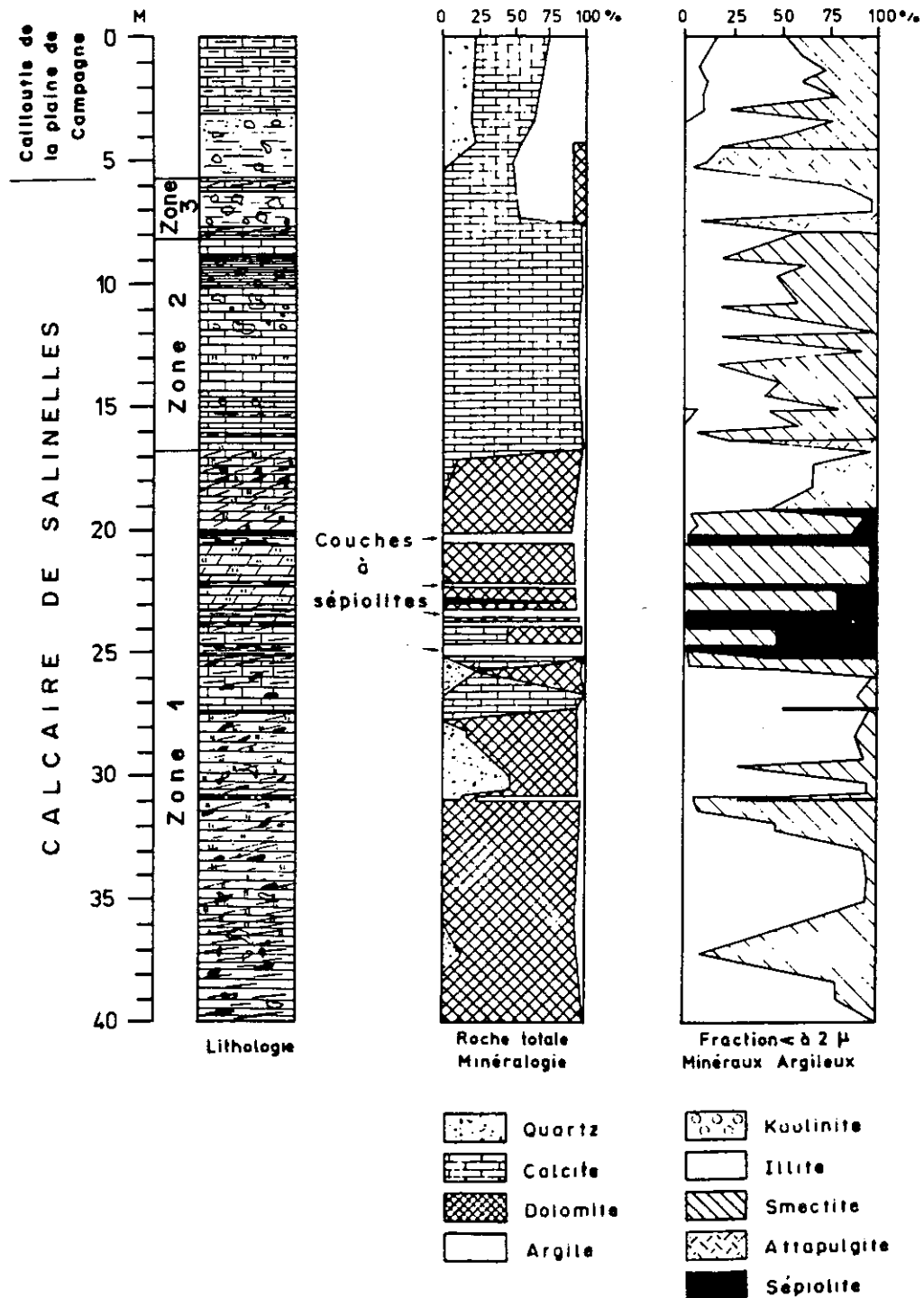
Le bassin de Mormoiron situé à 15 km à l'Est de Carpentras, dessine un croissant dont les pointes sont distantes de 20 km et dont la plus grande largeur est de 7 km.

Les sédiments déposés dans ce bassin entre le Cénomaniens et le Miocène sont de type continental ; ils peuvent être divisés en deux ensembles (en partant de la base) :

- Les formations inférieures :

- . les sables parfois surmontés de formations ferrugineuses.
- . le complexe argilo-sableux hétérogène : niveaux argilo-sableux rouge-brique, argiles sableuses brun-verdâtre, argiles noires.
- . la terre à foulon : argile verte à attapulgite et smectite exploitée de façon intermittente dans deux petites carrières (La Jouvette et Le Roussan situées à 1 km environ au S.E. de Mormoiron) .
- . le calcaire de Jocas : barre de 4 m d'épaisseur à silex blonds.

Figure 12 : Variations minéralogiques dans le calcaire de Salinelles (zone exploitée pour la sépiolite) (d'après N. TRAUTH, 1977)



- Les formations supérieures :

. le complexe détritique vert de Mormoiron: puissante accumulation de sables et argiles passant latéralement à des conglomérats (vers le Nord) et des calcaires (vers le Sud).

. le complexe chimique de Blauvac : marnes dolomitiques passant latéralement à du gypse.

La terre à foulon et le calcaire de Jocas qui la surmonte sont seulement présents au centre du bassin et semblent d'extension très limitée (une dizaine d'hectares ?).

D'après un sondage réalisé dans la carrière du Roussan, cette argile verte présente une épaisseur totale de l'ordre de 15 m (cf. fig. 13). L'attapulгите apparaît seulement comme constituant principal dans les couches exploitées en carrière, au sommet de la terre à foulon (épaisseur : 1 - 2 m). Au-dessous, elle est principalement composée de smectite avec localement un peu d'attapulгите. La teneur en quartz varie entre 14 et 20 % et la teneur en calcite est faible (< 7 %).

Le complexe hétérogène sous-jacent est principalement composé de smectite (40 - 70 %) et de quartz (25 - 50 %). Des concrétions ferrugineuses importantes existent à la base de ce complexe et dans la terre à foulon entre 9,8 et 11,6 m de profondeur. Dans le calcaire de Jocas, la fraction argileuse très réduite est uniquement composée d'attapulгите.

Les observations au microscope électronique réalisées par N. TRAUTH (1977) ont montré que les fibres d'attapulгите semblent se dégager des particules de smectite.

D'après M.M. VALLERON (1981), cette transformation attapulгите - smectite serait la conséquence d'une calcitisation, le calcaire de Jocas correspondant à un encroûtement calcaire (calcrète) d'âge probablement lutétien. Le mécanisme aurait été le suivant : dans un premier temps, il y a dépôt d'un matériel détritique argilo-sableux dans le bassin. Puis les eaux chargées en carbonates issus de la dissolution des calcaires urgoniens constituant les reliefs voisins sont drainées vers ce bassin où des phases d'assèchement permettent la fixation du calcaire. Au fur et à mesure que la calcitisation progresse, on aboutit à la formation d'un niveau calcaire continu. Cette calcitisation s'accompagne d'une épigénie du matériel argilo-sableux entraînant la libération d'éléments chimiques. Les minéraux argileux, dégradés ou recristallisés :

- sont finalement épigénisés par de la calcite,
- ou épuisés de leurs cations, se transforment en opale,
- ou évoluent vers une forme stable monominérale (attapulгите à Mormoiron).

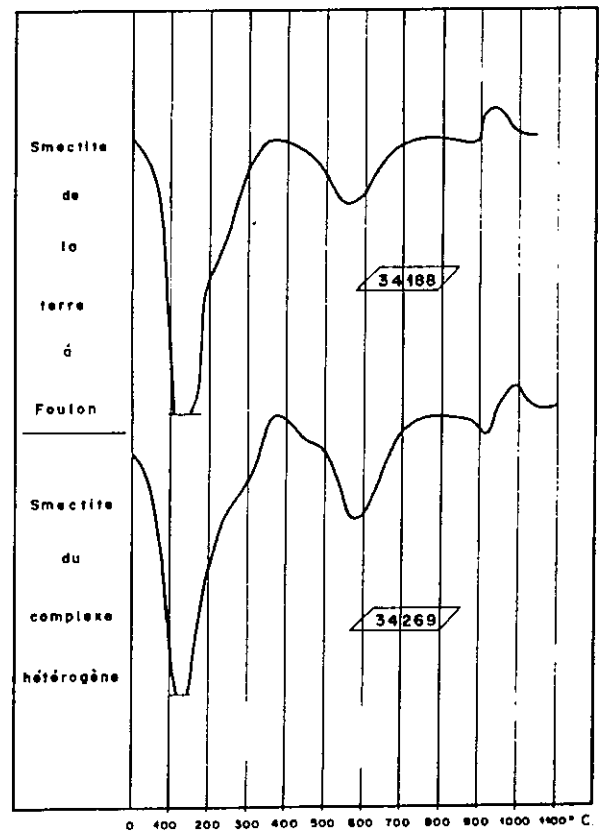
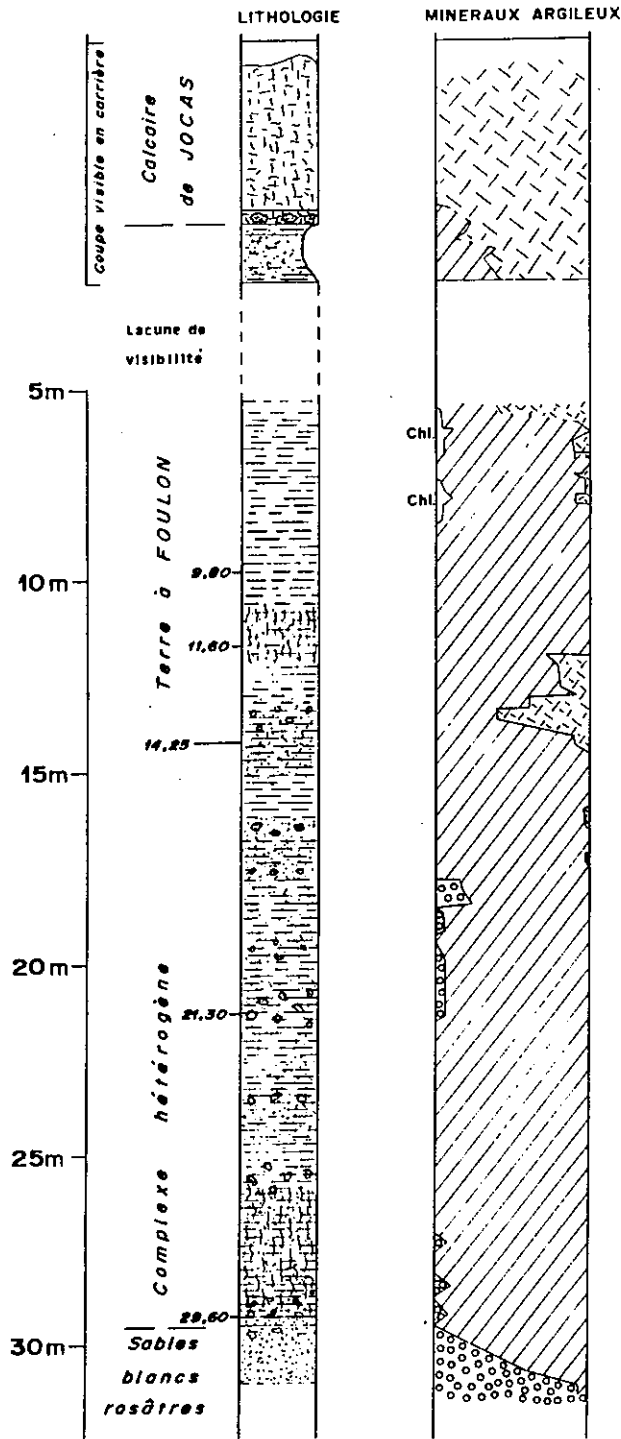


Fig. 7 – Courbes d'analyse thermique différentielle de smectites (Ab) (wyoming) du sondage de Roussan

Figure 13 : Variations lithologiques et variations des minéraux argileux dans le sondage de Roussan (d'après N. TRAUTH, 1977)

La présence de niveaux massifs à attapulgite sous la barre du calcaire de Jocas s'expliquerait par une transformation smectite-attapulgite précédant la calcitisation, accompagnée d'une opalitisation du toit du niveaux argileux.

- . *Les argiles à attapulgite des bassins tertiaires du Massif Armoricaïn, d'après J. ESTEIOLE - CHOUX (1984)*

De l'attapulgite a été identifiée dans les couches d'argile présentes dans les formations paléogènes :

- des bassins de Campbon et Saffré situés dans la région de Nantes (Loire Atlantique)
- des petits bassins de Langon, Pipriac, St Séglin, Loutehel (Ille-et-Vilaine) s'alignant le long d'une grande faille d'orientation NW-SE.

Ces niveaux se seraient mis en place dans des lagunes, en milieu péri-marin (golfs).

Des travaux de prospection ont été entrepris sur ces bassins par le BRGM mais n'ont pas encore permis de mettre en évidence un gisement exploitable (gisements trop petits ou argile impure).

- . *Le gisement de Coulevre (Allier), d'après J.F. BECQ-GIRAUDON et al. (1988)*

Le bassin de Coulevre se situe au Sud de Lurcy-Lévis à environ 40 km au Nord-Est de Montluçon. Une série continentale tertiaire s'est déposée sur un substratum de calcaires jurassiques, dans le secteur des Dumys ; elle est composée, de bas en haut, par :

- des argiles et sables rubéfiés (Sidérolithique)
- des argiles, marnes et calcaires (Ludien supérieur)
- des argiles vertes à rares bancs carbonatés (Ludien supérieur)

Cette série est partiellement érodée et recouverte par une formation détritique sableuse plio-quaternaire. Au voisinage des Dumys, les argiles vertes, qui constituent le niveau exploitable, sont généralement constituées d'attapulgite-sépiolite à la base et de smectite vers le sommet (de nombreuses variations latérales sont toutefois observables). Elles se sont probablement déposées dans des lacs temporaires sous climat semi-aride avec alternance de périodes sèches et humides :

- l'attapulgite est probablement issue de la transformation de smectite dans des eaux stagnantes chargées en ions pendant les périodes sèches.
- la smectite du sommet s'est probablement déposée en milieu mieux drainé et n'a pu se transformer en argiles fibreuses.

Le secteur des Dumys est affecté par un réseau très serré de failles orthogonales et le gisement d'argile s'est mis en place dans un petit graben. Un enfoncement progressif du fond de ce graben au fur et à mesure de la sédimentation a pu se produire et favoriser le maintien des conditions de confinement nécessaires à la formation des argiles fibreuses.

2.3. Essai de synthèse concernant la genèse et le mode de gisement des argiles fibreuses

2.3.1. Genèse des argiles fibreuses

Les attapulgites et sépiolites sont généralement issues d'une néoformation :

- par recristallisation de minéraux argileux hérités en présence d'éléments chimiques en solution ; cette transformation semble généralement se produire à partir de smectite mais pourrait également se réaliser à partir d'illite (Lebrija, Espagne), de mica et chlorite dégradés (Torrejon el Rubio, Espagne) ; elle conduit généralement à la néoformation d'attapulgite.

- par précipitation chimique d'éléments en solution ; elle conduit généralement à la cristallisation de sépiolite mais une néoformation d'attapulgite semble possible.

2.3.2. Mode de formation des gisements

. *Dépôt en milieu lacustre ou lagunaire*

La plupart des gisements exploitables d'argiles fibreuses se sont mis en place :

- en milieu lacustre continental : gisements de la région Madrid Tolède et de Torrejon el Rubio (Espagne), de Salinelles (Gard) et Couleuvre (Allier).

- dans des lagunes péri-marines : gisements du Sud-Est des Etats-Unis, de Lebrija (Espagne), indices des bassins tertiaires du Massif Armoricain.

Ces argiles se sont néoformées en milieu confiné, très riche en cations. Ces cations proviennent de l'altération des reliefs environnants (milieu continental) ou d'un apport d'eau marine dans les lagunes (milieu péri-marin), et se concentrent sous l'effet de l'évaporation en période de sécheresse.

Les gisements, semblent s'être généralement déposés en climat semi-aride avec alternance de phases de sécheresse (concentration des ions) et de phases humides (apport des ions et minéraux détritiques).

Des périodes de calme tectonique sont indispensables pour éviter un apport d'éléments détritiques grossiers. Toutefois, en enfoncement progressif du bassin (subsidence) favorisant le maintien du confinement n'est pas à exclure (Couleuvre).

N. TRAUTH (1977) a mis en évidence, lors de l'étude de certains bassins tertiaires continentaux, une séquence géochimique type des minéraux argileux lorsque la sédimentation évolue d'un pôle détritique (smectite héritée) vers un pôle évaporitique. Cette séquence peut s'orienter dans deux voies, la voie attapulгите-sépiolite (argiles fibreuses) ou la voie saponite-stévensite (smectites Mg) en fonction du rapport Si/Mg dans le milieu. Si ce rapport est élevé la voie fibreuse est privilégiée.

. Par pédogenèse en milieu aride

L'attapulгите est un minéral commun des sols arides. Mais la pédogenèse peut également entraîner la formation de gisements lorsqu'elle conduit au développement de croûtes calcaires : gisement de Mormoiron (Vaucluse) constitué de 2 m d'attapulгите sous 4 m de croûte calcaire.

. Par altération hydrothermale ou météorique

Des veines de sépiolite peuvent prendre naissance dans des fissures par altération météorique de serpentine ou dans des gites métallifères sous l'action de solutions hydrothermales (Japon), mais elles ne constituent pas des gisements exploitables.

De l'attapulгите peut également être issue de la transformation de cendres volcaniques par des solutions hydrothermales riches en Mg. Ceci a été observé en milieu marin profond (fosse des Mariannes) et pourrait expliquer la genèse de certaines occurrences du Nord de la Russie.

Une hypothèse voisine a été avancée pour le gisement de sépiolite d'Imvite (Amargosa Valley, frontière Nevada - Californie). La sépiolite constitue des lentilles dans des bancs de saponite ; ces minéraux argileux seraient issus d'une transformation hydrothermale de cendres volcaniques s'accumulant dans un lac fermé dont les eaux étaient très riches en Mg.

. Par diagenèse

L'attapulгите est parfois le principal minéral argileux du ciment de conglomérats et grès comme dans les régions de Benfica (Portugal) et St Martin de Pusa (Espagne). Ce minéral se serait formé après une activité orogénique, par diagenèse dans un environnement riche en Mg.

3 - PROPRIETES ET UTILISATIONS DES ARGILES FIBREUSES

3.1. Propriétés

Les attapulgites et sépiolites se présentent généralement sous la forme de fibres de 1 à 3 μ m de long et de 100 à 300 Å de large (avec pour exception, la sépiolite d'Ampandrandava dont les fibres atteignent plusieurs mm et même plusieurs cm de long). Les canaux internes ont une largeur de 5 Å.

Elles présentent une surface spécifique très élevée, de 100 - 200 m²/g (attapulgites) à 300 - 400 m²/g (sépiolites) d'après des déterminations par méthode BET (ne prenant pas en compte la surface des canaux internes). Cette surface élevée est principalement liée à l'existence de micropores entre les fibres, de l'ordre de 15 à 20 Å. Elle confère à ces argiles une grande capacité d'adsorption et d'absorption. Ainsi, à l'état naturel, elles peuvent absorber de l'eau jusqu'à 200 à 250 % de leur poids. Cette absorption diminue nettement après chauffage au-delà de 300°C (diminution de la surface spécifique liée à la fermeture des pores).

Certains centres actifs à la surface de ces argiles (groupes silanols) interviennent non seulement dans les processus d'adsorption mais peuvent également jouer un rôle de catalyseur (papier NCR).

Leur capacité d'échange de cations (CEC) est relativement faible, de l'ordre 20 à 30 mg/100 g.

Les faisceaux de fibres peuvent être dispersés dans l'eau (ou des liquides polaires) par action mécanique (cisaillement). Elles constituent alors un réseau enchevêtré qui piège la phase liquide. Cela permet d'obtenir des suspensions de forte viscosité (utilisation comme agent épaississant, thixotropique ou pour le maintien en suspension). Elles peuvent également former des suspensions stables dans les liquides non polaires mais il est nécessaire de modifier auparavant la surface des particules par un agent surfactant.

3.2. Utilisation des argiles fibreuses

3.2.1. Fabrication de granulés absorbants

Ces argiles présentent une capacité d'absorption des liquides très élevée tout en conservant une bonne résistance mécanique à saturation (les smectites ont également un bon pouvoir absorbant, mais se délitent après absorption). Elles permettent la fabrication de granulés absorbants de différentes granularités principalement utilisés comme litières animales (absorption des urines), nettoyeurs de sols d'usines et de garages (absorption d'huile).

Ces matériaux peuvent être utilisés à l'état naturel (après un séchage modéré) ou après calcination améliorant surtout la résistance mécanique.

Ces argiles ont aussi la capacité d'absorber les odeurs nauséabondes et de diminuer la concentration du milieu en NH₃ gazeux, d'où des possibilités d'utilisation des granulés dans les élevages intensifs de lapins, poulets ...

3.2.2. Utilisation en agriculture

Ces argiles sont utilisables en agriculture, compte-tenu de leur capacité d'absorption et de leur aptitude à former des suspensions stables.

Elles peuvent convenir pour les utilisations suivantes :

. Traitement des sols

L'ajout de granulés absorbants permet d'augmenter la porosité, l'aération et le drainage de certains sols. Ces granulés retiennent l'eau et les éléments nutritifs qui peuvent ensuite être assimilés par les plantes.

. Conditionnement des semences

Afin d'augmenter les rendements agricoles, les graines peuvent être prégermées dans des réservoirs contenant un milieu fluide enrichi en éléments nutritifs (l'ensemble est ensuite déversé dans les sillons). Cette technique de semence nécessite le maintien en suspension des graines qui peut être réalisé par un ajout d'argiles fibreuses (4 - 5 %).

Un autre moyen pour augmenter le rendement agricole est d'enrober les graines par des argiles absorbantes micronisées en y incorporant des pesticides et engrais (le revêtement se désintègre au contact de l'eau, libérant la graine qui peut alors profiter des ajouts).

. Conditionnement des engrais

Un ajout d'argiles fibreuses dans les engrais solides empêche leur agglomération.

Ces argiles sont également utilisées dans les engrais en suspension qui présentent l'avantage, par rapport aux engrais en solution, de ne pas être limités en concentration. Mais ils nécessitent l'ajout d'agents de maintien en suspension comme les argiles fibreuses qui développent une forte viscosité même à faible pH.

. Supports de produits phytosanitaires

La plupart des pesticides sont des substances chimiques très actives qui doivent être appliquées en petite quantité sur de larges surfaces. Pour cela, ils doivent être répartis sur des supports liquides ou solides. L'utilisation de granulés absorbants à base d'argiles fibreuses facilite la manutention de ces produits qui peuvent être facilement épanchés, même lorsqu'il y a du vent. Ces granulés libèrent ensuite très lentement les substances toxiques pendant une très longue période.

3.2.3. Nourriture animale

Grâce à leurs propriétés d'absorption, leur pouvoir anti-mottant et fluidifiant, leur inertie chimique, les argiles fibreuses peuvent être utilisées comme liant de nourriture, promoteur de croissance et support d'éléments nutritifs.

. *Liant de nourriture (fabrication de pellets)*

Les argiles fibreuses peuvent être utilisées pour lier tous les types de nourriture, des plus grasses (porc) aux plus fibreuses (lapin). Les pellets obtenus présentent une bonne durabilité.

. *Promoteur de croissance*

Des expériences ont montré que l'ajout de sépiolite (0,5 - 3 %) augmente l'efficacité de la nourriture de 7 à 10 %. Cette augmentation serait une conséquence de la meilleure assimilation des protéines liée à un ralentissement de la nourriture dans l'appareil digestif dû à la formation d'un gel.

Ces argiles permettent également de contrôler le taux d'ammonium, d'absorber des toxines et d'éviter certaines maladies.

. *Support d'éléments nutritifs*

L'ajout de vitamines, minéraux, antibiotiques dans la nourriture est réalisé de façon courante. Mais il faut les doser de façon précise en utilisant, par exemple, des granulés d'argiles fibreuses (0,1/0,2 mm) comme support.

3.2.4. Charges dans les peintures - plastiques - caoutchoucs

. *Peintures*

Les peintures sont principalement constituées par des particules solides (pigments) en suspension dans un milieu liquide (eau, huile, latex, résines ...). Des produits organiques (cellulose) ou minéraux peuvent être ajoutés pour apporter certaines propriétés rhéologiques. Les argiles fibreuses font partie de ces additifs minéraux et interviennent comme :

- agent de suspension, en évitant la sédimentation des pigments au cours du stockage.
- agent épaississant, permettant d'obtenir la viscosité désirée.
- agent thixotropique, permettant d'appliquer la peinture aisément tout en évitant les problèmes de coulage.

Comparativement aux additifs organiques, elles ont l'avantage de ne pas servir de substrat aux champignons.

Dans les peintures à support organique, on utilise des argiles fibreuses à surface modifiée.

. *Plastisols*

Les plastisols sont des dispersions de particules de P.V.C. (polychlorure de vinyle) dans des plastifiants pouvant contenir également des pigments, charges, stabilisants.

Les plastisols sont appliqués par trempage ou pulvérisation puis chauffés. Lorsque la température décroît, on obtient des produits solides, résistants et flexibles qui entrent dans de nombreuses applications (industrie du jouet, par exemple).

Afin d'obtenir des pâtes stables et homogènes présentant des propriétés thixotropiques, des argiles fibreuses à surface modifiée peuvent être utilisées en remplacement des bentonites organophiles ou de la silice.

. Caoutchoucs

Les charges utilisées dans les caoutchoucs sont classées en fonction de leur nature organique ou minérale. Les charges minérales sont des produits obtenus par précipitation (silice) ou par broyage (argiles). Du fait de la surface spécifique élevée des argiles fibreuses, celles-ci peuvent être utilisées comme charges semi-renforçantes.

3.2.5. Pharmacie - cosmétiques

. Usages pharmaceutiques

Les argiles fibreuses peuvent être utilisées comme excipient à cause de leur surface spécifique élevée permettant la fixation de produits actifs. Du fait de leur capacité d'absorption élevée, elles conviennent comme absorbant gastro-intestinal de toxines et bactéries (traitement des dysenteries).

La formation de gels permet aussi de les utiliser pour la protection des parois de l'estomac et des intestins.

De plus, elles permettent de contrôler le pH et sont utilisées comme produit anti-acide dans le traitement de l'acidité gastrique.

. Cosmétiques

Les argiles fibreuses sont utilisées comme agents épaississants et thixotropiques pour la fabrication de pâtes et crèmes. Elles peuvent aussi agir comme absorbant des graisses et bactéries.

Elles sont utilisées dans la fabrication des émulsions fluides, masques, pâtes dentifrice, crèmes de maquillage, shampoings secs, ...

3.2.6. Décoloration des huiles

Les argiles fibreuses sont très utilisées dans la décoloration des paraffines, graisses, huiles végétales et minérales, ...

Dans le procédé de contact le liquide est traité avec de l'argile qui est ensuite éliminée par filtrage. Dans le procédé par percolation, le liquide passe de façon continue à travers un lit de granulés d'argile

(0,2/2 mm). Ces argiles peuvent être régénérées après emploi, en brûlant vers 550 - 600°C les matières organiques retenues.

Le pouvoir décolorant des argiles fibreuses est essentiellement lié à leur surface spécifique élevée, leur pouvoir d'adsorption sélective, leur grande stabilité mécanique et thermique.

Le fait que ces argiles aient un pouvoir décolorant plus élevé pour les huiles minérales que pour les huiles végétales montre que la porosité joue également un rôle dans le procédé de décoloration. Les particules colorées des huiles végétales sont de grosses molécules comme la chlorophylle qui ne peuvent entrer dans les pores des argiles fibreuses. Les particules des huiles minérales sont des molécules simples pouvant pénétrer dans ces pores.

3.2.7. Supports de catalyseurs

La plupart des catalyseurs de l'industrie (métaux tels que Zn, Cu, Ni, Co, Mo...) sont imprégnés sur un support ayant une bonne stabilité mécanique et thermique et une grande surface spécifique. Ces caractéristiques sont celles des argiles fibreuses qui peuvent être utilisées à l'état naturel ou après traitement acide ou thermique.

Le catalyseur est déposé en surface ou peut aussi se substituer partiellement au magnésium de la couche octaédrique.

3.2.8. Papier NCR (No Carbon Required)

Le papier NCR permet de réaliser des doubles sans utiliser du papier carbone.

Le dessous des feuilles (surface de transfert) est recouvert de microcapsules d'encre incolore alors que le dessus (surface réceptrice) présente un revêtement à base d'argiles fibreuses (20 - 25 %). L'écriture à la main ou à la machine brise les microcapsules de la face inférieure des feuilles. L'encre pénètre dans la couche supérieure des feuilles où les argiles fibreuses catalysent sa conversion en produit coloré.

3.2.9. Forage

Les argiles fibreuses sont utilisées pour la fabrication de boues de forage ayant pour fonction de :

- remonter les cuttings en cours de forage.
- lubrifier et refroidir les outils de forage.
- imperméabiliser les parois du forage.

Les boues de forage doivent présenter une forte viscosité (pour remonter les cuttings) et avoir un comportement thixotropique (formation d'un gel lorsque le pompage cesse pour éviter la sédimentation des cuttings en fond de forage). Ces propriétés doivent être maintenues lorsque la

température s'élève avec la profondeur ou lorsque la teneur en électrolytes varie.

Comparativement aux bentonites courantes, les argiles fibreuses présentent l'avantage d'être peu sensibles à la présence d'électrolytes. Elles développent une viscosité élevée dans l'eau saturée en sel. Cette viscosité peut être augmentée par ajout de MgO ou de polymères. Par contre, la capacité de rétention d'eau est faible, (amélioration par ajout de dextrine ou de CMC). Ces argiles fibreuses, et plus particulièrement l'attapulgite sont principalement employées lors de la traversée de formations salifères et en zone offshore (boues à l'eau de mer).

3.2.10. Autres utilisations

. Epaisseur de graisses

Les argiles fibreuses à surface modifiée peuvent être dispersées dans les huiles minérales pour obtenir des graisses de lubrification de haute viscosité (teneur en argiles : 6 - 15 %).

. Détergents

Des études récentes sur l'utilisation des sépiolites et sépiolites modifiées par des composés organiques dans les détergents ont montré que ces argiles augmentaient la qualité du nettoyage et la blancheur finale, en absorbant les particules en suspension.

. Filtres à cigarettes

Des études effectuées sur l'utilisation de la sépiolite en association avec le charbon actif, ont montré que cette argile permet une absorption sélective des gaz nocifs.

4. CRITERES D'EXPLOITABILITE ET SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES

4.1. Principaux critères d'exploitabilité

4.1.1. Critères liés au gisement

La distance entre gisement exploitable et lieu de consommation peut atteindre plusieurs milliers de km. Les sépiolites espagnoles et les attapulgites du Sénégal sont commercialisées en France, RFA, Benelux, Royaume-Uni.

Les usines de traitement sont généralement situées près des lieux d'extraction, le conditionnement (mise en sacs des granulés, par exemple) se faisant dans ces usines de traitement ou dans des usines situées près des lieux de consommation.

L'extraction des argiles fibreuses est généralement réalisée à ciel ouvert (le gisement de sépiolite de Salinellas a toutefois été exploité par galeries souterraines). Le taux de découverte D/E (rapport entre épaisseurs de découverte et niveau exploitable) varie généralement entre 1 et 5.

- au Sénégal, la couche riche en attapulgite exploitée dans la carrière de Pout présente une épaisseur de l'ordre 5 m ; elle est recouverte par 2 m de terre noire.

- les couches de sépiolite exploitées dans la région de Madrid constituent des lentilles d'épaisseur moyenne de l'ordre de 5 m avec un taux de découverte voisin de 5 (couverture essentiellement sableuse).

- les couches d'exploitées dans la région d'Attapulgis - Quincy (Sud - Est des Etats-Unis) ont une épaisseur moyenne de 2 à 3 m ; localement deux couches superposées séparées par un niveau sableux de l'ordre de 3 m sont présentes. Le recouvrement varie entre 5 m et 30 m d'où un taux de découverte compris entre 2 et 6.

4.1.2. Critères liés à la matière brute

La teneur en argiles fibreuses des matériaux exploités est très variable :

- entre 70 et 100 % pour les attapulgites de Pout (Sénégal) et d'Attapulgis - Quincy (USA) ainsi que pour les sépiolites de la région de Madrid.

- entre 20 et 70 % pour les marnes à attapulgite de Lebrija (Sénégal) et les gisements de Meigs - Ochlocknee (USA)

La recherche de nouveaux gisements devra s'orienter vers des matériaux contenant au moins 30 - 40 % d'argiles fibreuses permettant la production de granulés absorbants. Cette teneur devra être nettement plus élevée (> 70 %) pour les utilisations plus nobles (charges, pharmacie, décoloration des huiles, supports de catalyseurs, ...). La détermination de cette teneur en argiles fibreuses sera effectuée par diffractométrie de rayons X.

4.2. Spécifications industrielles

Les argiles fibreuses sont principalement exploitées pour la production de granulés absorbants utilisés comme litières animales et pour le nettoyage des sols industriels. Les exigences techniques pour ces utilisations ne sont pas rigoureuses, elles concernent principalement la granularité, la densité, la capacité d'absorption et la teinte (des teintes blanches, beiges, verdâtres sont préférables).

Seule l'utilisation de ces argiles pour la fabrication de boues de forage est régie par deux normes API et OCMA.

En ce qui concerne les autres applications de ces argiles (supports de catalyseurs, charges, engrais, nourriture animale, ...) les spécifications sont confidentielles.

4.2.1. Caractéristiques des granulés absorbants

Les granulés absorbants utilisés comme litières animales doivent généralement présenter les caractéristiques suivantes :

- *granularité* comprise entre 0,8 et 4 mm.
- *densité* en vrac inférieure ou égale à 0,65
mesure effectuée en laissant écouler d'une hauteur donnée, des granulés placés dans un entonnoir et remplissant un récipient de volume connu dont on pèse le contenu.
- *absorption d'eau* : méthode Westinghouse : 80 - 110 ml/100 g.
méthode Ford : 50 - 100 ml/100 g.

La méthode Westinghouse consiste à mesurer l'absorption après trempage de 20 g de granulés placés dans un récipient en grille de cuivre pendant 20 mn.

La méthode Ford consiste à mesurer l'absorption en versant 75 ml d'eau sur 50 g de granulés placés dans un tube incliné à 30° sur l'horizontale et fermé par une grille (la capacité d'absorption dépend non seulement de la nature de l'argile, mais aussi de la granularité du produit).

- *résistance mécanique à l'attrition* la plus forte possible pour éviter la production de poussières lors du transport :

- . *détermination du pourcentage de fines* produites en plaçant dans un flacon de 250 cm³, un volume de 100 cm³ de granulés exempts de fines, agitation pendant 15 mn à la cadence de 300 coups/mn et détermination du poids de la fraction inférieure à la dimension minimale des granulés (fraction inférieure à 0,8 mm de granulés 0,8-5 mm de l'ordre de 1 à 3 %).

- . *détermination de l'indice Shell* en plaçant 20 ml de granulés exempts de poussière dans un cylindre entre 2 couches de billes et en appliquant des pressions de 0,1 à 0,5 MPa ; mesure pour chaque pression, du pourcentage de fines produites (dimension du tamis égale aux 2/3 de la dimension minima des granulés).

L'indice Shell est la pression nécessaire pour obtenir 0,5 % de fines, il est généralement voisin de 0,3 - 0,4 MPa.

- *bonne dureté* des granulés après absorption (il ne faut pas que les granulés se délitent et se transforment en boue). Elle peut être appréciée en agitant 10 g de granulés dans 250 ml d'eau pendant 2 h (60 aller/retour par mn) ; après un repos de 30 mn, le taux de délitage est défini par le pourcentage de fines inférieures à 0,25 mm déterminé par tamisage et séchage à 50°C.

- *teinte claire* des granulés (blanche, beige, verdâtre), synonyme de propreté.

Les caractéristiques que nous venons d'exposer sont celles des litières animales composées principalement d'argiles fibreuses. L'ajout de granulés calcaires dans certaines litières engendre une baisse notable de la capacité d'absorption et une augmentation de la densité en vrac.

Les granulés utilisés comme absorbants de sols industriels doivent présenter des caractéristiques similaires. Les produits utilisés sont grossiers (0,5/5 mm) ou fins (0,1/0,6 mm) et l'on mesure la capacité d'absorption d'huile par méthode Westinghouse ou Ford (tube incliné à 60° sur l'horizontale). Cette absorption varie généralement entre 60-70 ml/100 g (granulés grossiers) et 80-100 ml/100 g (granulés fins).

4.2.2. Spécifications concernant les argiles fibreuses utilisées en forage

Deux spécifications définissent les caractéristiques que doivent présenter les argiles fibreuses utilisées pour la confection de boues de forage :

- *Spécification API* (American Petroleum Institute) n°13 A de mai 1979 :

. viscosité mesurée sur une suspension de 20 g d'argiles fibreuses dans 350 cm³ de solution saturée en NaCl ; lecture au viscosimètre Fann à 600 t/mn de 30 minimum (correspond à une viscosité apparente de 15 cP).

. refus sur tamis de 200 mesh (74 microns) : 8,0 % maximum

. teneur en eau (par rapport au poids humide) : 16 % maximum

- *Spécification OCMA* (Oil Companies Materials Association) n° DFCP 1 d'octobre 1973 :

. rendement minimal de 12,5 m³ de boue de viscosité apparente 15cP par tonne d'argile dispersée dans de l'eau salée saturée.

. refus sur tamis 200 mesh (74 microns) inférieur à 8 %.

. teneur en eau inférieure à 15 %.

La comparaison de ces deux normes montre que la spécification API est beaucoup plus exigeante en ce qui concerne la viscosité (rendement souhaité de l'ordre de 17 m³/t la boue de viscosité apparente 15 cP par tonne d'argile).

5. MODE DE TRAITEMENT

5.1. Fabrication de granulés absorbants

Le procédé classique de fabrication des granulés absorbants est simple et comprend généralement les phases suivantes : séchage, broyage, tamisage, calcination si nécessaire et ensachage. Afin de le préciser, nous décrirons de façon succincte, les chaînes de traitement de quelques usines :

5.1.1. Exploitation de sépiolite de la région de Madrid (Tolsa)

- traitement en carrière

La découverte du gisement est effectuée à la pelle mécanique ou au scraper. La couche de sépiolite est ensuite scarifiée au bulldozer et extraite par des chargeurs sur pneus ou chenilles. Cette argile est concassée en éléments inférieurs à 150 mm (concasseur à mâchoires), puis est stockée pour subir un préséchage à l'air libre.

- traitement en usine

L'argile entrant dans l'usine subit un deuxième broyage à 25 mm, puis un troisième broyage à 5 mm. Elle est ensuite séchée en four tournant à une température de 100-110°C (teneur en eau : 12 % à la sortie du four). Elle est alors stockée dans des silos pour être tamisée (4 tamis), puis elle est mise en sac pour être commercialisée.

5.1.2. Exploitation d'attapulгите de la région de Dakar (Société Sénégalaise des Phosphates de Thiès)

L'argile extraite à la pelle mécanique dans la carrière de Pout est transportée par camion à l'usine de Lam-Lam près de Thiès où elle est traitée :

- broyage - tamisage

Le tout venant (0/300 mm) subit un concassage (primaire + secondaire) pour obtenir un produit de dimension 0/70 mm. Ce produit est alors tamisé en quatre fractions 0/2, 2/6, 6/35 et 35/70 mm.

La fraction grossière riche en silex est éliminée (15 % tout venant). La fraction 6/35 mm est broyée (2 broyages successifs) pour obtenir des granulés inférieurs à 6 mm.

Le rendement en produit marchand (fraction 2/6 mm) est de l'ordre 50 - 55 % en poids du tout - venant.

- séchage en four rotatif à alimentation continue avec élimination des fines, puis stockage.

Les granulés en vrac sont alors expédiés par chemin de fer à Dakar, pour être chargés sur des bateaux minéraliers, à destination de l'Europe.

5.1.3. Exploitation d'attapulgite de Quincy, près d'Attapulgus (Floridin Co)

L'argile brute est extraite dans des carrières situées dans un rayon de 20 km autour de l'usine. Le traitement comprend un préséchage à l'air libre, puis un passage dans un séchoir à lit fluidisé. Le matériau sec est alors broyé et tamisé pour obtenir du RVM (regular volatile material). Une partie de ce RVM est calcinée vers 500°C pour obtenir du LVM (low volatile material). La différence entre granulés RVM et LVM réside dans le fait que le RVM se délite dans l'eau alors que le LVM ne se délite pas mais présente une absorption plus faible.

5.2. Fabrication de produits pulvérulents

Les argiles fibreuses utilisées en forage, pour le bouletage de la nourriture animale et comme charge dans les peintures, plastiques, caoutchoucs, engrais, papiers sont des produits pulvérulents (dimension inférieure à 100 microns).

Le mode de préparation de ces argiles est voisin de celui appliqué aux bentonites (cf. mémento bentonite). Le broyage est généralement réalisé à l'aide de broyeurs pendulaires (type Raymond). Une extrusion préalable est parfois réalisée (usine Engelhard d'Attapulgus), qui permet d'améliorer les propriétés de surface et d'augmenter la viscosité.

En ce qui concerne les argiles fibreuses pour pharmacie et cosmétiques, elles subissent un traitement d'épuration par voie humide, avant d'être séchées et pulvérisées (Usine Expansia de l'Isle-sur-la-Sorgue, cf. mémento bentonite).

6. PRODUITS DE SUBSTITUTION

Du fait de leur capacité d'absorption élevée, les argiles fibreuses sont principalement utilisées pour la fabrication de granulés pour litières animales et nettoyage de sols industriels. De nombreux autres produits ont été lancés sur ce marché, mais ne semblent pas pour la plupart, s'être véritablement imposés :

- produits minéraux : granulés à base de bentonite calcique fabriqués par Laporte en Angleterre (se délitent après absorption), d'argile à diatomées (terre de Moler du Danemark), de gypse, de déchets de béton cellulaire
- produits organiques : granulés à base de sciure de bois déshydratée ou de déchets de lin.

En ce qui concerne les autres utilisations, la concurrence est probablement plus vive, en particulier avec les bentonites : conditionnement des engrais, supports de produits phytosanitaires ou de catalyseurs, nourriture animale, agent de maintien en suspension dans les peintures, pharmacie et cosmétiques, décoloration des huiles (bentonites activées à l'acide)...

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- ALVAREZ A. (1984)** : Sépiolite properties and uses - Developments in Sedimentology n° 37 (Palygorskite - Sepiolite ; occurrences, genesis and uses) - Elsevier.
- CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M. (1982)** : Minéralogie des argiles (2ème édition) - Masson.
- CLARKE G.M. (1985)** : Special Clays - Industrial Minerals n° 216 - Sept. 1985.
- GALAN E., CASTILLO A. (1984)** : Sepiolite-palygorskite in spanish tertiary basins : genetical patterns in continental environments. Developments in Sedimentology n° 37 (Palygorskite - Sepiolite ; occurrences, genesis and uses) - Elsevier.
- GIRARDON B. (1987)** : Marché français des attapulgites et sépiolites. Rapport confidentiel, BRGM 87 SGN 454 GEO.
- LINDWOOD H, SCHWINT I. (1967)** : L'attapulгите, ses propriétés et ses utilisations. Traduction d'un article paru dans Industrial and Engineering Chemistry, vol. 59, p. 58 - 69.
- PATTERSON S. (1974)** : Fuller's earth and other industrial mineral resources of the Meigs-Attapulгus-Quincy District, Georgia and Florida. Geological Survey. Professional Paper 828.
- TRAUTH N. (1977)** : Argiles évaporitiques de la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Mémoire n° 49. Sciences Géologiques Strasbourg.
- VALLERON M.M. (1981)** : Les faciès calcaires du Lutétien à Planorbis pseudoammonius du Bas-Languedoc. Argilogenèse et silicifications associées aux encroûtements calcaires - Thèse Strasbourg.
- WEAVER C.E. (1984)** : Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of S.E. United States. Developments in Sedimentology n° 37 (Palygorskite-Sepiolite ; occurrences, genesis and uses) - Elsevier.

ANNEXE : LISTE DES PRINCIPAUX

PRODUCTEURS D'ARGILES FIBREUSES

D'APRES INDUSTRIAL MINERALS DIRECTORY, 1987

PAYS - ENTREPRISES	LOCALISATION DES CARRIERES ET USINES	CAPACITE DE PRODUCTION ANNUELLE	OBSERVATIONS
1. AFRIQUE 1.1. <u>Sénégal</u> Prochimât (filiale CECA S.A.- France) Société Sénégalaise des Phosphates de Thiès (filiale Rhône Poulenc -France) 1.2. <u>Tanzanie</u> Tanganyika Meerscham Corp. (filiale Tanzanian State Mining Corp.) 1.3. <u>Afrique du Sud</u> Atta Clay (Pty) Ltd	Carrière d'attapulгите à Pout, Usine à Dakar Carrière d'attapulгите à Pout Usine à Thiès Carrière de sépiolite et usine à Arusha Exploitation à Burgersfort (Est Transvaal)	Pour forages pétroliers 300 kt de granulés absorbants pour litières et sols industriels Absorbants industriels, litières, pipes 10 kt/an pour litières animales et agriculture	Mélange attapulгите/ smectite
2. ASIE 2.1. <u>Inde</u> Ashapura Minechem Pvt Ltd	Carrière à Bhavnagar District - Gujarat State	20 kt/an d'attapulгите pour forage, litières animales absorbants de sols, supports de pesticides	
3. EUROPE 3.1. <u>France</u> CECA S.A.	Carrière d'attapulгите au Sénégal (Prochimât) Ancienne exploitation de sépiolite de Salinelles (Gard) Usines de traitement à Dakar et Port La Nouvelle		
Marius Lamy Sarl	Carrière d'attapulгите - smectite à Mormoiron (Vaucluse)	1500 t/an pour usage pharmaceutique	Usine de traitement à l'Isle sur la Sorgue (Vaucluse) appartenant à la société Expansia

3.2. <u>Espagne</u> TOLSA S.A.	Carrières de sépiolite à Vicalvaro - Vallecas (Madrid) Yuncillos (Tolède)	500 kt/an d'argile brute pour granulés et poudres pour litières, absorbants de sols, supports de pesticides, charges, ...	
	Exploitation d'attapulgite à Torrejon el Rubio (Caceres)	50 kt/an d'argile brute pour forages pétroliers, nourriture animale, granulés absorbants	Exploitation par filiale Minas de Torrejon (MITOSA)
	Exploitation de marne à sépiolite à Lebrija (Séville)		Exploitation par filiale Hefran
Sepiolsa (filiale de Minerales y Productos Derivados SA ou Minersa)	Carrières dans le secteur Madrid - Tolède - Usine à Azuqueca de Henares	100 kt/an de granulés pour litière animale, absorbants de sol, charges ...	Principal agent de vente : Minersa
Arcillas Especiales S.A. (Ares)	Carrières à Rivas Vascia et Velilla (Madrid). Production : 150 kt/an d'argile brute	Granulés pour litières animales	
Sociedad Anonima de Mineraria y Tecnologia de Arcillas (MYTA), groupe Luengo	Carrière de sépiolite et usine près de Segovia	150 kt/an - ventes 1989 : 75 kt pour litières animales (80 %), absorbants de sols, nourriture animale, agriculture, charge	A racheté en 1989 SEPCO S.A qui exploite un gisement d'attapulgite près de Segovia (capacité : 50 kt/an ventes : 15 kt en 1989)
3.3. <u>Turquie</u> Kale Muhendislik	Carrière d'attapulgite près d'Eskisehir		
Turan Madencilik Sanayi ve Ticaret Ltd	Carrières d'attapulgite et sépiolite dans la région d'Eskisehir (15 kt/an d'argile brute)		
4. AMERIQUE 4.1. <u>Etats-Unis</u> Engelhard Minerals and Chemicals Corp.	Carrières d'attapulgite près d'Attapulgis, Comté de Decatur Géorgie. Usine à Attapulgis	300 kt/an de poudres et granulés pour litières animales, absorbants de sols, raffinage du pétrole, supports de pesticides, forages pétroliers, ...	

Floridin Company (filiale Pennsylvania Glass Sand Corp.)	Carrières d'attapulgite et usines près de Quincy (Floride)	Supports de pesticides, absor- bants industriels, forages pé- troliers, engrais en suspension, catalyse...	
The Milwhite Co Inc	Carrière d'attapulgite et usine à Attapulgis (Géorgie)	55 kt/an de granulés pour li- tières, charges en agriculture, raffinage des huiles, ...	
Meridian Petroleum Co	Carrières d'argile à attapul- gite et usine près d'Ochlock- nee, Géorgie	80 kt/an d'absorbants de sols, litières animales, supports d'insectides et raffinage des huiles	
Oil Dri Corp. of America	Carrière d'argile à attapul- gite dans le Comté de Thomas, Géorgie. Usine à Ochlocknee	380 kt/an d'argile brute pour absorbants d'huile, litières animales, supports de pesti- cides, nourriture animale	Cette société a racheté en 1985, l'usine d'Ochlocknee de Anschutz Minerals Corp. Elle a vendu son usine de conditionnement de Cologne à Laporte (GB)
Mid Florida Mining Co	Carrière d'argile à attapul- gite - smectite dans le Comté de Marion. Usine à Lovell (Floride)	130 kt/an de granulés pour litières animales (90 %), supports de pesticides, raf- finage des huiles	
Industrial Mineral Ventures Inc. (a Division of Gulf Resources and Chemical Corp.)	Gisement de sépiolite à Invite, Armagosa valley, Néevada Usine près de Lathrop Wells	35 kt/an de sépiolite pour forages et agent de suspension	Sépiolite en lentilles dans de la saponite
5. AUSTRALIE Mallina Holdings Ltd	Carrière à Lake Nerramyne, Dartmoor, WA	25 kt/an de granulés pour industrie, litières animales, agriculture ; 5 kt/an de poudre pour engrais et nourriture animale	

