

Mémento roches et minéraux industriels Halloysite

C.H. Spencer

Mars 1991 R 32254 GEO SGN 91

Ministère de l'Industrie et du Commerce extérieur

Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public BRGM SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL Département Géologie

B.P. 6009 - 45060 Orléans Cedex 2 - France

Tél: (33) 38 64 34 34

POUR TOUS RENSEIGNEMENTS ET COMMANDES, CONTACTER:

BRGM Unité GEOMATERIAUX (SMN/PEA/MTX) B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2

Téléphone Secrétariat : 02 38.64.33.09

Télécopieur: 02 38.64.39.63 - Télex: BRGM 780258 F

L'halloysite est une argile appartenant à la famille des kaolins. A l'aide d'un microscope électronique à transmission, on constate la morphologie caractéristique en forme de tubes (plaquettes enroulées) qui différencie celle-ci de la kaolinite en forme de plaquettes hexagonales. L'halloysite existe également sous forme de sphères, bien que rarement dissociée de la variété tubulaire.

L'halloysite sensu stricto est caractérisée par la présence de deux molécules d'eau formant un lien faible entre des feuillets de configuration kaolinique. A seulement 40° cette eau se perd, donnant lieu à la métahalloysite, la forme la plus commune de l'halloysite sensu lato. Tandis que l'halloysite s.s. montre un espacement réticulaire de 10 Å, pour la méta-halloysite cet espacement n'est que de 7,1 Å, presque identique à celui du kaolin duquel il est presque impossible à différencier en diffractométrie de rayons X.

Dans le commerce international, on ne distingue pas cette argile des kaolins céramiques ordinaires. La Nouvelle-Zélande en est le plus gros exportateur (25 000 t/an) ; la spécificité de ce produit est sa blancheur qui est recherchée dans les porcelaines fines de haute qualité. Cependant, avec un prix de vente supérieur à 3 000 F/t, moins de 1 000 t/an sont consommées en Europe.

Dans le sud de la Dordogne, une argile à halloysite, blanche, onctueuse, a été exploitée depuis plus d'un siècle dans des paléokarsts. Fortement appréciée par l'industrie de la porcelaine de Limoges, elle est incorporée à la pâte dans la proportion d'environ 2% et lui confère une résistance mécanique accrue. Cette caractéristique est probablement due à la teneur importante en smectite plutôt qu'en halloysite. La production de cette argile hybride, à haute valeur marchande (4 000 F/t), n'a probablement jamais dépassé 1 000 t/an; avec l'épuisement des gisements, elle est en déclin.

Sur le plan géologique, deux voies semblent mener à la genèse de l'halloysite. L'altération primaire hydrothermale des corps intrusifs acides avec dégradation directe des kaolins est à l'origine d'indices et gisements en Corée, au Japon et en Nouvelle-Zélande. Des conditions tropicales humides à forte acidité provoquant la genèse d'halloysite à partir de smectite peuvent être démontrées pour les argiles de Dordogne.

Halloysite is a clay species belonging to the kaolinite family. With a transmitting electron microscope the characteristic morphology of enrolled platelets creating long tubes contrasts strongly with the flat hexagonal platelets characterising kaolin. Halloysite also occurs as spheres though seldom to the exclusion of the tubular variety.

Halloysite sensu stricto (s.s.) is characterised by two hydroxyl molecules loosely linking the kaolinite-configuration platelets. At temperatures of only 40° this water is lost giving rise to meta-halloysite, the most common form of halloysite sensu lato. Whilst halloysite s.s. shows reticular spacing of 10 Å, meta-halloysite shows reticular spacing of 7.1 Å rendering it almost impossible to distinguish from pure kaolin on an X-Ray diffraction diagram.

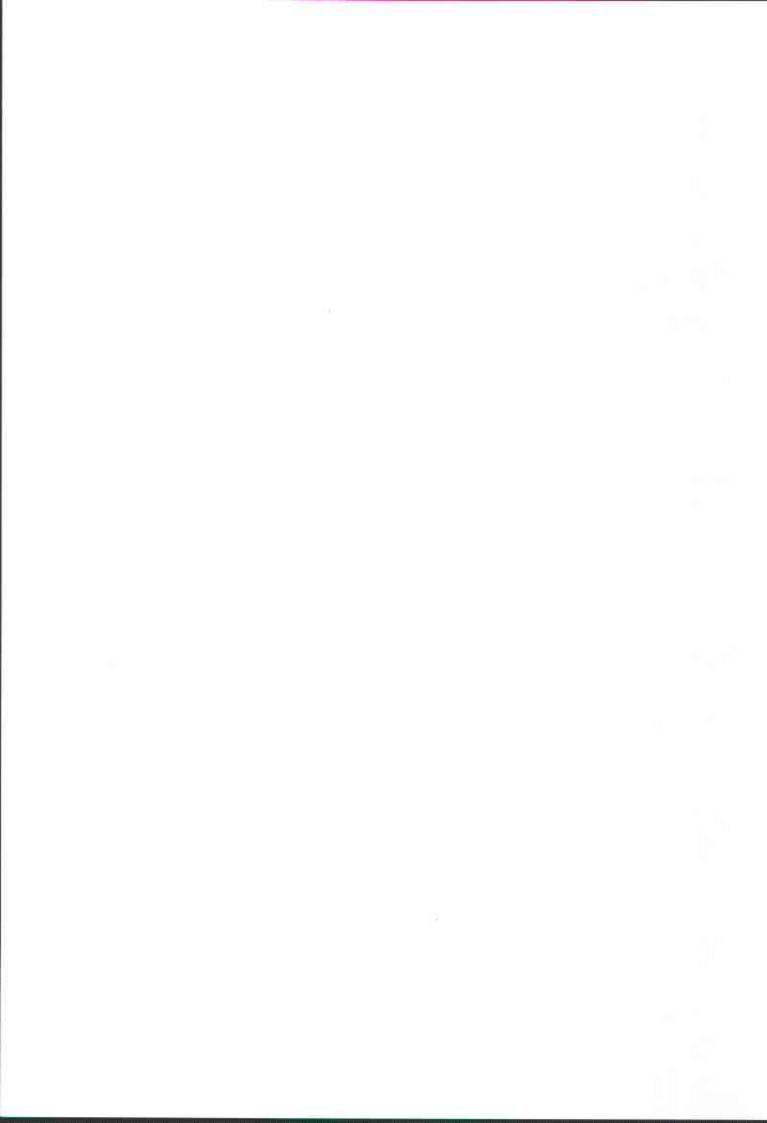
In terms of world trade, halloysite is not distinguished form ordinary ceramic grade kaolin in trade statistics. New Zealand is the largest exporter of halloysitic clay (25,000 tonnes/y); the specificity of this product is its high degree of whiteness sought after in high quality porcelain manufacture. At over £300 a tonne in Europe, less than 1,000 tonnes is consumed in the EEC.

In the southern part of the Dordogne department, SW France, a white, unctuous, halloysite-bearing clay, occurring in palaeokarsts, has been subject to small-scale exploitation for over a century. Much appreciated in the Limoges fine porcelain industry for conferring green strength to ceramic bodies, this quality is probably attributable to the rich smectite fraction rather than to halloysite. Production of this hybrid clay, worth as much as 4,000 FF/tonne, has probably never exceeded 1000 tonnes/year; with the exhaustion of known deposits, production is currently in decline.

In geological terms two "routes" seem to lead to the genesis of halloysite. Primary hydrothermal alteration of acidic extrusive rock, acting directly on the degradation of feldspar; this origin is cited commonly for known halloysite occurrences in Japan, Korea and New Zealand. Highly acidic conditions characterising intense tropical weathering generating halloysite from smectite is demonstrable for the Dordogne clays.

TABLE DES MATIÈRES

1 - GÉNÉRALITÉS	7
2 - DONNÉES ÉCONOMIQUES	11
2.1 - Marché français	11
2.2 - Marché communautaire européen	12
2.3 - Marché mondial	13
3 - ASPECTS GÉOLOGIQUES ET MINÉRALOGIQUES	15
3.1 - Minéralogie	15
3.2 - Propriétés physico-chimiques	
3.2.2 - Propriétés rhéologiques	
3.2.3 - Analyse thermique différentielle (ATD)	
3.2.4 - Echange cationique	
3.3 - Gîtologie	20
3.3.1 - Gisements d'argile à halloysite du Périgord	
3.3.2 - Gisements d'halloysite de Nouvelle-Zélande	
3.3.3 - Gisements d'halloysite du Japon et de Corée du Sud	
3.3.3 - Gisement d'halloysite de Maaza, Maroc	∠3
4 - SECTEURS D'UTILISATION	24
5 - EXTRACTION ET MODE DE TRAITEMENT	25
5.1 - Extraction de l'argile à halloysite en Périgord	25
5.2 - Extraction de l'halloysite en Nouvelle-Zélande	25
6 - PRODUITS DE SUBSTITUTION	26
7 - BIBLIOGRAPHIE	27



- Annexe 1 Gisements d'argile halloysitique du sud Périgord.
 - 1.1 Gisement de Bouillaguet, commune du Buisson, Dordogne.
 - 1.2 Exploitation manuelle sur front de taille.
 - 1.3 Argile à halloysite dans une carotte de sondage d'exploration (Dordogne).
- Annexe 2 Documentation publicitaire de la société New Zealand China Clay (halloysite de Matauri Bay, Nouvelle-Zélande)

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

- Tableau 1 Importations françaises pour la période 1986-1989 de l'halloysite néozélandaise en tonnes et en milliers de francs avec leur valeur/tonne en francs.
- Tableau 2 Importations d'halloysite néo-zélandaise par la CEE pour la période 1987-1989.
- Fig. 1 Photographie au microscope électronique à transmission de l'halloysite en provenance du Kenya (x 24 000).
- Fig. 2 Photographie au microscope électronique à transmission de l'halloysite de Nouvelle-Zélande montrant après traitement des sphéroïdes halloysitiques (x 9 400).
- Fig. 3 Halloysite en tubes avec kaolin en plaques hexagonales (Provenance : Le Buisson de Cadouin, Dordogne) (x 46 000).
- Fig. 4 Réseau atomique hexagonal des phyllosilicates.
- Fig. 5 Structure atomique de la kaolinite.
- Fig. 6 Structure atomique de l'halloysite.
- Fig. 7 Carte de localisation des gisements d'argile à halloysite dans le sud Périgord.

1 - GÉNÉRALITÉS

L'halloysite est une argile peu commune du groupe kaolinite. Sa composition physico-chimique, très proche du kaolin, explique une gamme d'utilisations industrielles similaires.

Le nom d'"halloysite" fut attribué par BERTHIER en 1826 au minéral découvert dans des poches karstiques par D' HALLOY à Liège en Belgique.

La distinction entre kaolin et halloysite se fait mieux lorsque l'on observe un échantillon au microscope électronique à transmission (MET). L'halloysite se présente sous forme de tubes de 0,1 à 1µ de longueur (fig. 1 et 2). Ceux-ci sont en fait des feuillets enroulés. Cette forme constitue un contraste d'habitus assez fort avec les plaquettes hexagonales empilées qui constituent le kaolin (fig. 3).

Dans le sens large du terme, on reconnaît deux états d'hydratation de l'halloysite qui ont posé des problèmes de nomenclature dans le passé. La forme hydratée, de composition $\mathrm{Si_4}$ $\mathrm{Al_4O_{10}}$ $\mathrm{4H_2O}$, constitue l'halloysite "sensu stricto", tandis que la forme déshydratée ($\mathrm{H_2O}$ en moins) prend le nom "méta-halloysite". L'instabilité intrinsèque de l'halloysite (sensu stricto), se traduit par une perte d'eau à des températures ambiantes : ceci explique que le seul produit commercialisé soit la méta-halloysite.

La production mondiale de ce produit ne figure pas dans les statistiques classiques car cette argile est considérée comme et groupée avec le kaolin de qualité céramique. La Nouvelle-Zélande, seul pays à commercialiser un produit sous le nom d'halloysite, en exporte environ 25 000 t/an. Son prix (CIF Europe) est proche de 3 000 F/t; elle est vendue à 3 500 F/t. Sa caractéristique essentielle est sa blancheur exceptionnelle aussi bien crue que cuite, d'où une utilisation essentiellement en céramique fine (porcelaine). Elle confère également des qualités de robustesse et de translucidité dues à sa granulométrie très fine et à une transformation en phase mullite/cristobalite plus rapide que les kaolins.

La France produit depuis plus d'un siècle une argile à halloysite dans le sud Périgord utilisée (et appréciée) par les fabricants de pâte de porcelaine de Limoges pour sa capacité d'augmenter la résistance mécanique sur cru. Cette caractéristique est probablement due à la présence en teneurs élevées de smectite dans ces argiles (parfois >50%) en association avec de l'allophane et du kaolin. Les gisements, très petits, exploités manuellement, produisent à peine 1 000 tonnes par an. Avec l'épuisement en 1969 du plus grand des gisements connus aux Eyzies de Tayac (Dordogne), la production s'est concentrée sur le pourtour du Plateau de la Bessède près du Buisson (Dordogne). Sur quatre gisements exploités en 1970, seuls deux sont actuellement en activité dans des conditions très difficiles. L'enthousiasme des producteurs est maintenu par un prix de vente très élevé (4 500 à 5 000 F/t livré usine, début 1991).

¥		



Fig. 1 - MET micrographe de l'halloysite en provenance du Kenya (x 24000). Fourni par le British Geological Survey.

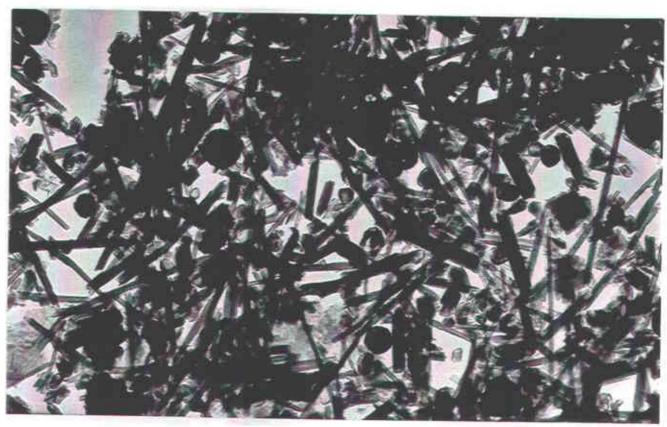
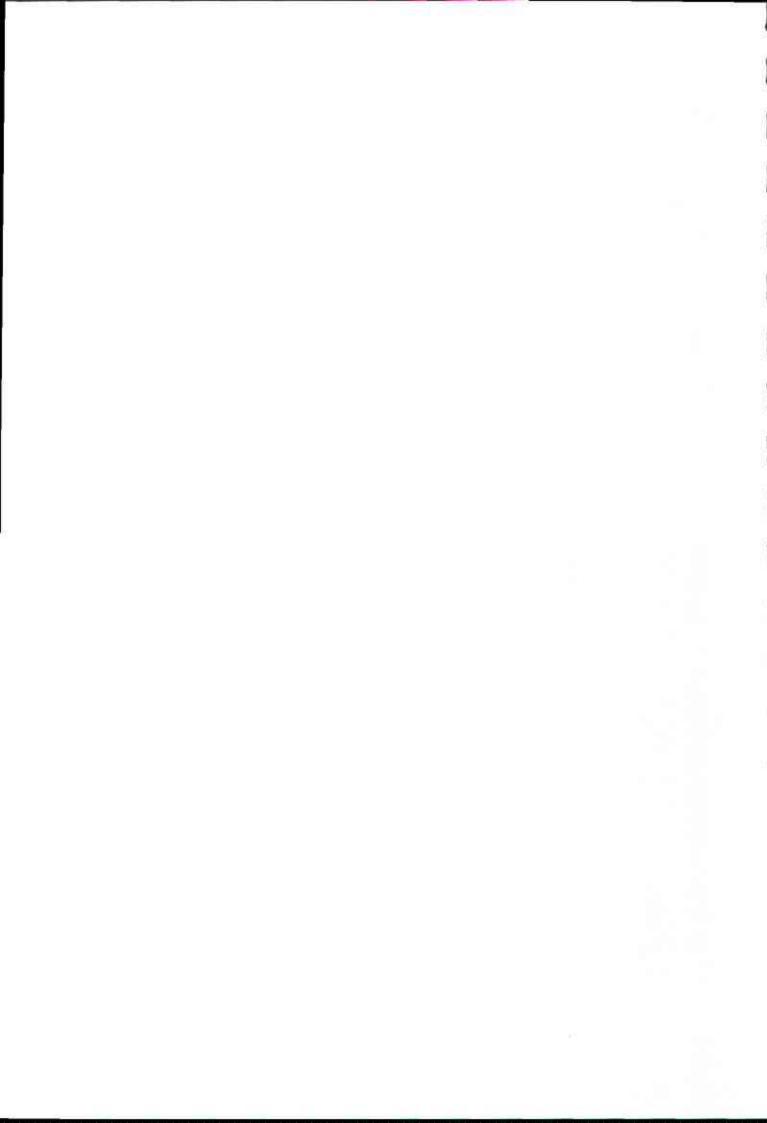


Fig. 2 - MET micrographe de l'halloysite commerciale de Nouvelle-Zélande montrant après traitement des sphéroïdes halloysitiques (x 9400).



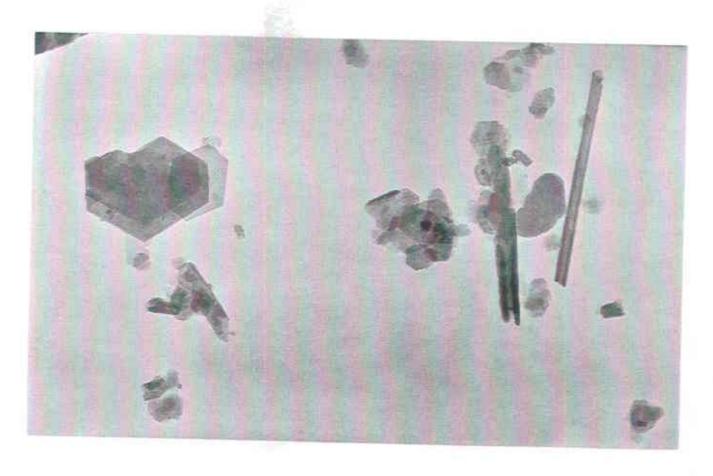


Fig. 3 - Halloysite en tubes avec kaolin en plaques hexagonales (provenance Le Buisson de Cadouin, Dordogne) (x 46000)).

1
1

Le mode de formation de l'halloysite est fort variable. L'halloysite pure néo-zélandaise résulte de l'altération de roches volcaniques acides par des eaux hydrothermales bien que l'on reconnaisse une période d'altération sous climat chaud et humide. L'influence hydrothermale sur roche ignée acide est communément citée comme un facteur important dans la formation d'halloysite au Maroc, au Japon, aux Etats-Unis et en Corée du Sud.

L'argile halloysitique exploitée en Dordogne a probablement pour origine une smectite résiduelle des calcaires d'âge mésozoïque, néoformée dans des karsts sous une forte influence d'altération tropicale durant le Paléocène.

2 - DONNÉES ÉCONOMIQUES

2.1 - MARCHÉ FRANÇAIS

Le marché français de l'halloysite est caractérisé par sa taille extrêmement réduite. La France ne produit pas d'halloysite pure.

En Dordogne, il est extrait une argile blanche laiteuse appelée communément "halloysite" mais qui s'avère être plutôt un mélange de smectite, kaolinite, halloysite et allophane (fig. 3). Aucune statistique précise n'est publiée pour la production de cette région. Cependant, différentes études menées dans le cadre des travaux de recherches du BRGM depuis 20 ans (cartographie, inventaire et recherches sur fonds propres) indiquent une production annuelle de l'ordre de 1 000 à 1 500 tonnes au cours de la dernière décennie.

L'épuisement, courant 1990, du plus gros gisement de la région à Bouillaguet (commune du Buisson) a probablement réduit de moitié la capacité de production. Sans la découverte, soit d'extensions importantes des gisements connus, soit de gisements nouveaux, il est probable que les gisements périgourdins ne puissent plus assurer la demande au delà de 1992.

Cette "argile à halloysite" est principalement commercialisée par "Argiles Rares et Silices Industrielles du Périgord". Il existe également un petit gisement au lieu-dit "Réginie" (commune de Bouillac) exploité périodiquement par un agriculteur, propriétaire foncier.

Les conditions de marché, très restreintes, rendent difficile l'obtention d'un prix de vente exact. Fin 1987, le prix d'achat de l'argile halloysitique périgourdine était de l'ordre de 2 500 F/t (livrée usine à Limoges). En 1991, le prix de ce même produit serait passé à 5 000 F/t.

L'acheteur principal de cette argile est la société KPCL-SAPEC (Kaolin et Pâtes Céramiques de Limoges). L'argile est livrée par sacs de 25 kg. Elle est incorporée pour environ 2% dans la pâte destinée à la fabrication de la porcelaine fine.

L'US Bureau of Mines ne fait aucune mention dans son "Minerals Yearbook" de l'halloysite; cette argile est considérée comme un kaolin. De même, en France, les services chargés de recueillir les statistiques sur les matières premières (Ministère de l'Economie, des Finances et du Budget), ne mentionnent pas ce produit. Dans la mesure où la seule source commerciale de l'halloysite semble être la Nouvelle-Zélande, les chiffres suivants (tabl. 1) représentent les importations françaises depuis 1986:



Année	1986	1987	1988	1989	1990 (estimation)
Tonnes	367	477	53	285	391
Valeur(F x 1000)	1 187	1 322	1 422	844	1 240
Valeur en Francs/t	3 234	2 772	3 139	2 961	3 170

Tabl. 1 - Importations françaises pour la période 1986-1989 de l'halloysite néozélandaise en tonnes et en milliers de francs avec leur valeur/tonne en francs.

Avant 1986, les importations d'argiles néo-zélandaises étaient sporadiques et ne représentaient que quelques dizaines de tonnes.

Il faut souligner le fait que l'halloysite de Nouvelle-Zélande ne représente ni concurrence ni substitution pour l'argile périgourdine. Il s'agit de deux créneaux de marché différents. La première est appréciée pour ses caractéristiques de blancheur extrême, la deuxième pour la résistance mécanique qu'elle confère à la pâte crue.

L'agent commercial pour la France d'halloysite néo-zélandaise est la société CERLIM basée à Limoges qui détient l'exclusivité de la commercialisation sur une grande partie de l'Europe du Nord.

Le prix de vente, d'après CERLIM, peut varier en fonction de la quantité achetée. Pour 100 tonnes livrées en 1989 à Limoges le prix de 3 500 F/t a été proposé. Ce chiffre est confirmé par les statistiques douanières (tabl. 1).

2.2 - MARCHÉ COMMUNAUTAIRE EUROPÉEN

Puisqu'elle n'est pas distinguée dans les rubriques douanières, il est impossible de déterminer les échanges commerciaux relatifs à l'halloysite. Les importations en provenance de Nouvelle-Zélande restent la seule indication (tabl. 2).

Année	1987	1988	1989
Tonnes Valeur en Ecus(x 1000) Ecu=Francs	504	733	515
	206	294	191
	6,93	7,04	7,02

Tabl. 2 - Importations d'halloysite néo-zélandaise vers la CEE pour la période 1987-1989.



Les statistiques détaillées indiquent que la France est l'acheteur principal en Europe. Des quantités moindres sont importées par la Grande Bretagne et l'Italie. D'après des sources non-vérifiables quelques dizaines de tonnes d'argile halloysitique périgourdine sont exportées annuellement vers l'Espagne. En dehors de cette information, la CEE ne semble pas connaître de commerce interne pour ce produit.

2.3 - MARCHÉ MONDIAL

La Nouvelle-Zélande

Sans distinction par rapport au kaolin dans les statistiques douanières il est presque impossible de déterminer les flux commerciaux relatifs à l'halloysite et au kaolin. Les revues et les ouvrages concernant les minéraux industriels semblent concorder sur le fait que la Nouvelle-Zélande est le seul pays gros exportateur de ce produit.

En Nouvelle-Zélande, la production d'halloysite est contrôlée par une seule société: New Zealand China Clay Ltd (NZCC). D'après la revue "Industrial Minerals" (juin 1990), les exploitations de Matauri Bay et Mahimahi produisent 25 000 t/an pour une capacité de production de 33 000 tonnes. Un nouveau gisement situé à Maungaparerua, à 15 km au sud des gisements actuellement exploités, est en cours d'évaluation. Les réserves seraient très importantes.

New Zealand China Clay exporte 95% de sa production vers les pays suivants:

Australie	Bangladesh	Brésil	Chine
Colombie	Danemark	France	Hong-Kong
Inde	Indonésie	Iran	Italie
Japon	Jordanie	Corée	Malaysie
Pakistan	Philippines	Singapour	Espagne
Sri Lanka	Taïwan	Thaïlande	Grande Bretagne
Etats-Unis	Vénézuela	Allemagne	

Japon

Des gisements importants d'argile kaolinique de nature halloysitique se trouvent au Japon. Ils produisent environ 100 000 t/an destinées à diverses industries : réfractaire, papier et porcelaine. Ces argiles ne semblent pas être exportées. Leurs qualités spécifiques par rapport au kaolin ne sont pas soulignées. On peut supposer que le commerce interne du pays traite les argiles halloysitiques de la même manière que le kaolin pour céramique et que les prix de vente sont aussi modestes que ceux des kaolins (entre 400 F/t et 1 000 F/t, prix 1988).



Corée du Sud

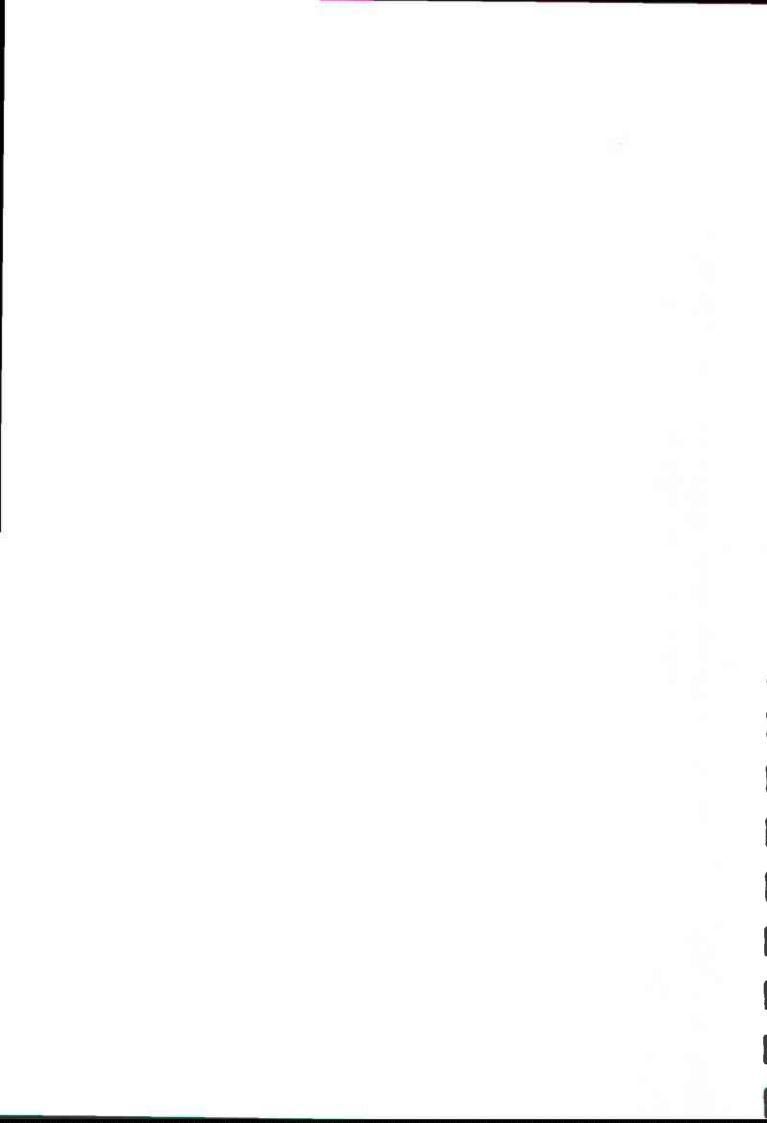
La Corée du Sud est également productrice de "kaolin" qui s'avère être le plus souvent de nature halloysitique. Ce pays compte de nombreux petits producteurs ; les deux plus grandes sociétés - Te Do et Ha Dong - produisent respectivement de l'ordre de 50 000 et 30 000 t/an pour une production totale d'environ 250 000 tonnes. D'après G. CLARK (1989), la moitié est consommée par l'industrie céramique, 38% en réfractaire et le reste par l'industrie du papier. 25% de la production est exportée vers le Japon. La spécificité "halloysitique" ne figure pas comme atout ou handicap pour ces argiles qui semblent être traitées comme du kaolin commun.

Tchécoslovaquie

PATTERSON et MURRAY (voir S.J. LEFOND, 1982) et G. CLARK (Industrial Minerals, 1989) signalent la production d'halloysite à Michalovce en Slovaquie, dans l'extrême est de la Tchécoslovaquie. Les quantités produites et commercialisées ne sont pas connues.

Etats-Unis

De nombreux gisements sont signalés aux Etats-Unis : le plus important se situe à Dragon (district de Tintic) dans l'Utah ; l'halloysite est exploitée par la société Anaconda et est utilisée depuis 1949 comme support de catalyse dans le raffinage du pétrole. Aucune donnée commerciale n'est fournie. D'autres gisements, au Névada et en Géorgie, ne semblent pas générer d'échanges commerciaux spécifiquement liés à l'halloysite.



3 - ASPECTS GÉOLOGIQUES ET MINÉRALOGIQUES

3.1 - MINÉRALOGIE

L'halloysite fait partie des phyllosilicates, c'est-à-dire des minéraux silicatés à structure en forme de couches ou en feuillets. Cette structure est obtenue par la répétition infinie de tétraèdres composés d'un atome de silicium et de 4 atomes d'oxygène sur un réseau hexagonal (fig. 4). Les pointes libres de chaque tétraèdre ne sont pas saturées. L'halloysite, faisant partie du groupe kaolinite, est caractérisée par la présence d'une couche d'octaèdres d'alumine intercalée entre les couches hexagonales de tétraèdres. Des atomes d'oxygène occupent les sommets communs des polyèdres. Les sommets des octaèdres qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des hydroxyles, d'où la présence de six OH sur le plan inférieur de chaque feuillet et de deux OH sur le plan commun de raccordement des polyèdres. Le feuillet comprend donc cinq plans (fig. 5) dont la composition atomique de haut en bas est respectivement :

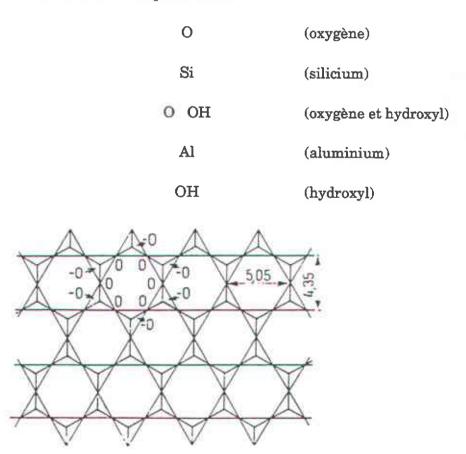
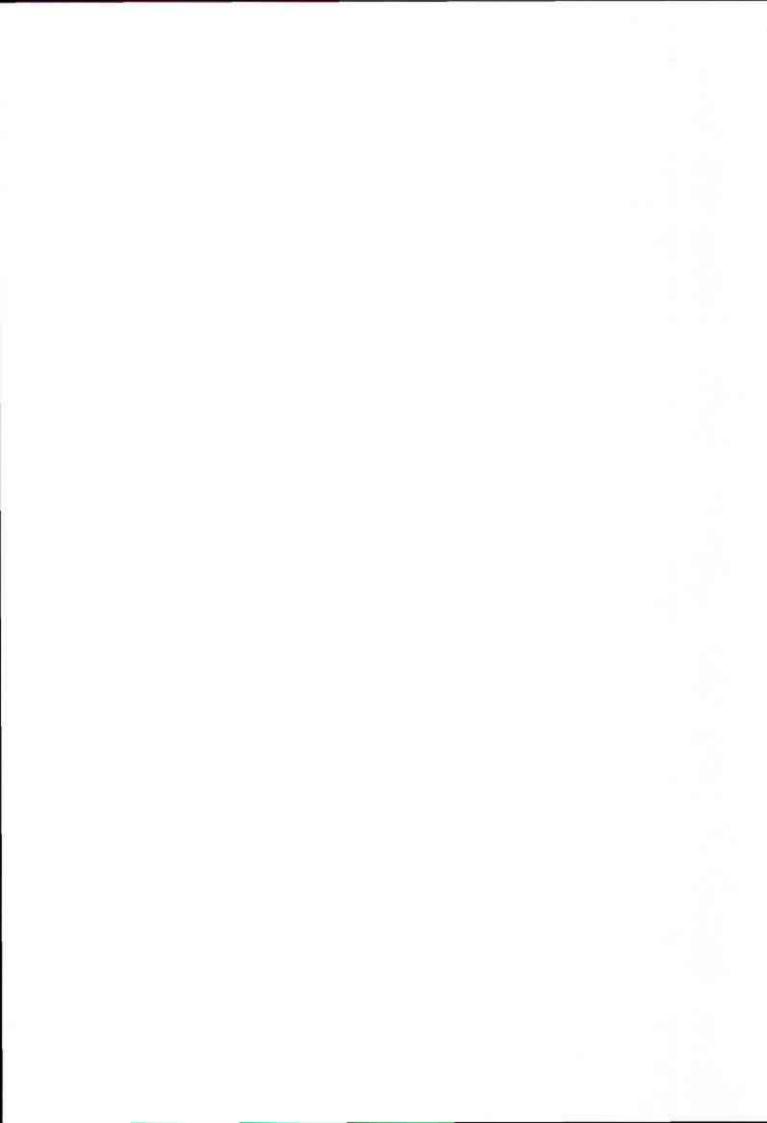


Fig. 4 - Réseau atomique hexagonal des phyllosilicates.



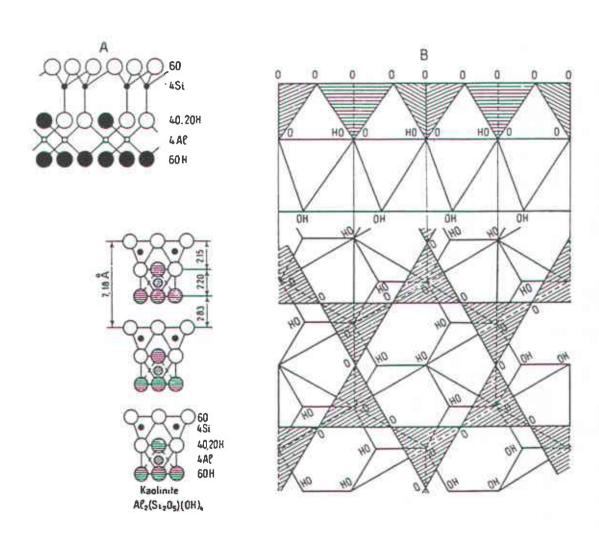


Fig. 5 - Structure atomique de la kaolinite (d'après C.A. JOUENNE, 1975).

Les deux plans O OH et OH sont compacts et disposés de telle façon que les creux de l'un se superposent aux creux de l'autre formant ainsi des cavités octaédriques où viennent se loger les Al³⁺. De ce fait l'ensemble perd la symétrie hexagonale des unités constituantes pour devenir monoclinique.

L'halloysite se distingue de la kaolinite par le fait que ses feuillets sont séparés par une couche de molécules d'eau (fig. 6) dont la présence entraîne un écart réticulaire total de 10,1 Å (angstroems) contre 7,18 Å pour la kaolinite classique.(fig. 5). On constate aussi une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes dû au fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche hydrargilique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétra-édrique.

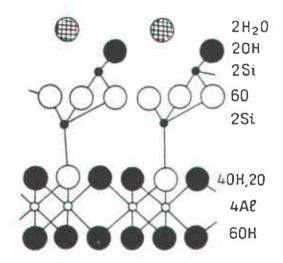


Fig. 6 - Structure atomique de l'halloysite (d'après EDELMAN et FAVEJEE, in C.A. JOUENNE, 1975).

L'eau dans le réseau de l'halloysite n'est pas solidement fixée : elle s'évapore lentement dans une atmosphère sèche à 40°. Avec la perte de 1,5 molécule d'eau, les feuillets se rapprochent pour donner la forme qui est la méta-halloysite avec un écart réticulaire de 7,4 Å. Cette dernière perd ses dernières traces d'eau intercalaire par chauffage prolongé dès 200° en redonnant une écart très voisin de celui de la kaolinite. Cette déshydratation est à peu près irréversible, toutefois l'addition de glycérine à la méta-halloysite provoque un gonflement amenant son écart réticulaire à 11 Å.

Les tubes de l'halloysite varient considérablement dans leur morphologie d'un gisement à un autre. Ch. SPENCER (1989) distingue 6 groupements morphologiques dans l'étude comparative de 8 indices en Dordogne et de 11 autres sites à travers le monde :



- 1 -tubes longs en forme d'aiguille de 1,8 μ à 5 μ de longueur (dont l'halloysite de Matauri Bay, Nouvelle-Zélande) ;
- 2 tubes moyens de 0.7μ à 1.8μ de longueur ;
- 3 petits tubes trapus de 0,1 μ à 0,3 μ de longueur (typiques des argiles du Périgord avec le groupement 2 ; voir fig. 3) ;
- 4 plaques hexagonales enroulées en petits tubes (0,1 à 0,3 μ de longueur);
- 5 petits tubes aux extrémités recourbées et fermées (0,1 μ à 0,4 μ de longueur);
- 6-halloysites sphériques de 0,1 μ à 1,0 μ de diamètre (fig. 2); souvent présentes dans les halloysites bien développées.

3.2 - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

3.2.1 - CHIMIE

La composition chimique de l'halloysite (sensu-stricto) est :

D'après des données de New Zealand China Clay Ltd.(N.Z.C.C), la composition chimique en oxydes de l'halloysite (méta-halloysite) qu'ils commercialisent est :

SiO_2	50,1
Al_2O_3	35,8
Fe_2O_3	0,28
TiO_2	0,08
CaO	0,07
MgO	0,06
K_2O	0,05
Na ₂ O	0,06
P.F. (pertes au feu)	13,80 (1000°)

Son poids spécifique est de 2,6, dureté 2 sur l'échelle de Mohs.

3.2.2 - PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

Etant donné les formes en tubes (ainsi qu'en sphéroïdes) qui caractérisent les clichés au microscope électronique à transmission (fig. 1, 2, 3), il n'est pas surprenant que les propriétés rhéologiques diffèrent de celles de la kaolinite bien cristallisée avec ses petites plaques régulières. En effet, d'après les données de N.Z.C.C., pour une suspension à 67% solides intégralement défloculée, la viscosité de l'halloysite néo-zélandaise est plus grande que celle d'une kaolinite (type Huber Hydrosperse de Géorgie, Etats-Unis) pour un taux de cisaillement égal.



3.2.3 - ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (A.T.D.)

Les changements qui se produisent lors de la cuisson de la méta-halloysite et de la kaolinite apparaissent similaires bien qu'à des degrés différents.

La différence la plus nette concerne la courbe de déshydroxilation qui pour la méta-halloysite est distinctement asymétrique par rapport à la courbe symétrique qui caractérise le kaolin. Pour la méta-halloysite, la déshydroxilation commence au dessous de 400°, très lentement au début puis à un rythme accéléré jusqu'à 580°. La réaction est complète à 600°.

La réaction exothermique soudaine à 980° est similaire à celle de la kaolinite, tant par sa température que par son amplitude : elle se traduit par l'effondrement rapide du réseau et le réarrangement des molécules pour former ce qu'on appelle le complexe "de spinelle."

Une cuisson supplémentaire produit de la mullite et de la cristobalite. Ces matières sont présentes dès le début sous forme de cristaux naissants qui grandissent en taille mais dont la quantité n'augmente pas. L'halloysite a la propriété de produire le développement de mullite plus rapidement qu'à partir de kaolinite bien ordonnée, donnant ainsi plus de solidité au produit fini.

3.2.4 - ECHANGE CATIONIQUE

La capacité d'échange cationique (C.E.C.) de la méta-halloysite est très faible et ne se distingue pas de la kaolinite de bonne qualité. Cependant les valeurs pour la forme hydratée (halloysite sensu-stricto) peuvent être dix fois plus élevées que celles de la méta-forme.

En ce qui concerne l'halloysite commercialisée par New Zealand China Clay, l'analyse suivante est typique :

Ion	m.e./100 g
Ca	1,1
Mg	1.5
K	0,4
Na	2,0
	5,0



3.3 - GÎTOLOGIE

3.3.1 - GISEMENTS D'ARGILE À HALLOYSITE DU PÉRIGORD

Les gisements d'argile à halloysite du Périgord sont caractérisés par leur contexte karstique. Les dépôts connus se situent dans la partie méridionale de la Dordogne (fig. 7). Durant les 19ème et 20ème siècles, six gisements ont été exploités, dont cinq sur le pourtour du plateau de la Bessède. Le sixième, curieusement le plus grand, se situe au lieu-dit Pagenal près des Eyzies-de-Tayac, à 20 km à l'est de la Bessède.

Pendant les années 80, différents travaux concernant la cartographie, la prospection minière et la recherche scientifique ont permis d'esquisser une coupe et une paléogéographie typique. Les travaux de E. BROUARD (1989), J. DUBREUILH (1988), E. BROUARD et al (en préparation) en forment les bases.

Les gisements à argiles halloysitiques sont des phénomènes entièrement confinés aux sédiments "sidérolithiques" d'âge tertiaire bien qu'ils puissent se trouver encaissés dans les calcaires jurassiques à la faveur d'effondrement ou par formation dans une poche karstique.

Une coupe typique (du haut vers le bas) dans un gisement d'argile halloysitique du Périgord est décrite ci-dessous :

Couche A

1 à 3 m - Cuirasse ferrugineuse et gréseuse rouge à noire, d'âge cuisien.

Couche B

2 à 10 m - Sables moyens à grossiers rouges avec lentilles d'argile kaolinique grisâtre, d'âge cuisien.

Couche C

O à 4 m - Complexe de petites lentilles d'argile halloysitique blanc laiteux rubéfiées de fines couches chaotiques rouges et mauves ; l'ensemble est
enrobé de fines lisières d'oxyde de manganèse, d'argiles onctueuses
brunes à rouges et vert pistache (nontronite) ; à la base, présence de
nodules ferrugineux en cortex lités (peau d'oignon) ; ce complexe forme
en lui-même une lentille d'épaisseur maximale de 4 m et de 5000 m²
d'extension ; les processus conduisant à la formation de cette couche
furent les plus actifs pendant le Paléocène.



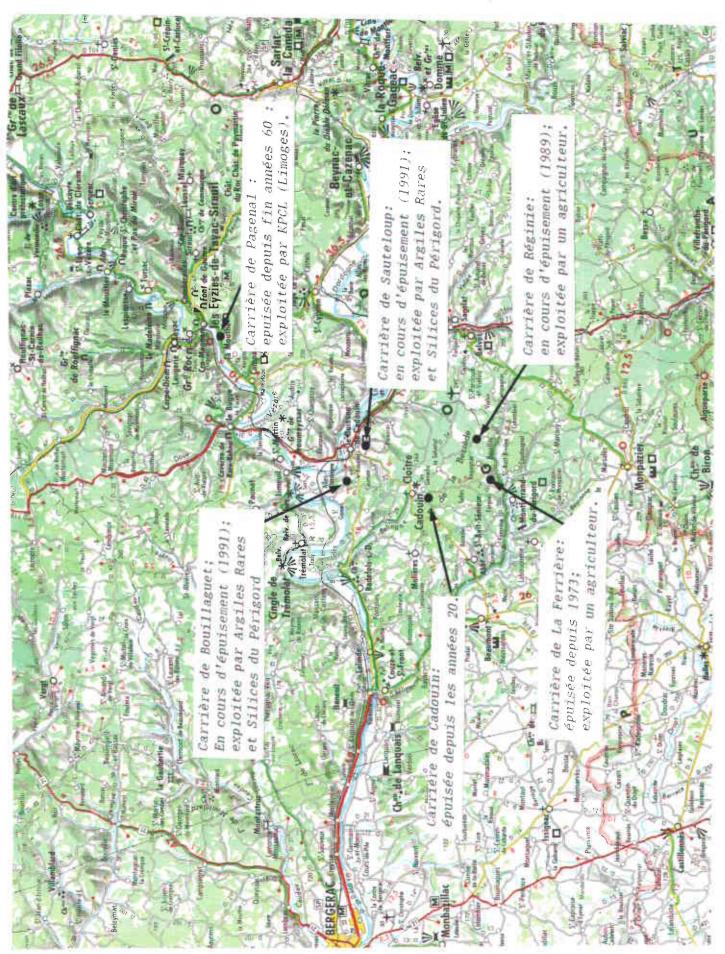


Fig. 7 - Carte de localisation des gisements d'argile à halloysite dans le sud Périgord (échelle 1/250 000).



Couche D

1 à 6 m - Sables ocres sans structure sédimentaire, probablement issus de la décalcification du calcaire sous-jacent d'âge paléocène?

Couche E

1 m env. - Marnes sableuses, jaune-ocre, issues de la décalcification du calcaire sous-jacent.

Couche F

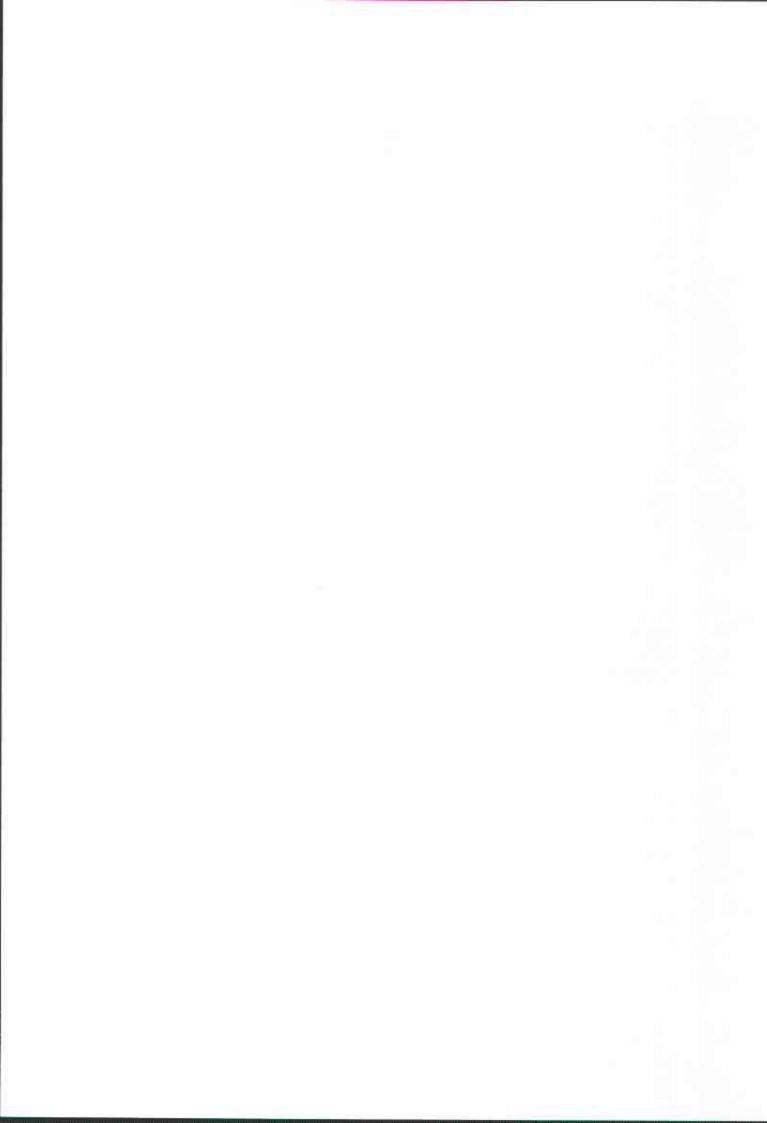
Calcaire sableux jurassique altéré formant substrat.

La couche C est uniquement présente à proximité des paléokarsts ou à l'intérieur de paléokarsts effondrés (cas de Pagenal, Les Eyzies-de-Tayac). De ce fait, les dimensions des gisements sont très limitées. L'analyse poussée de certaines couches d'argile et des lisières d'oxyde de manganèse a montré des anomalies en terres rares (jusqu'à 12 000 ppm localement). Ces teneurs ne pourraient en aucun cas constituer des ressources commerciales mais sont d'excellents guides de prospection permettant d'identifier l'interface Paléocène/Cuisien. L'origine de ces anomalies se trouve dans les calcaires jurassiques avec la concentration d'argiles de décalcification provenant de l'altération de ceux-ci pendant une période de climat tropical humide qui succédait à l'émergence des calcaires vers la fin du Crétacé (J.J. DUBREUILH, 1988).

E. BROUARD (1991) voit la genèse des argiles halloysitiques débuter pendant cette période, probablement à partir de smectites résiduelles issues de la décalcification des calcaires. Dans des conditions complexes de pH très bas accompagné de décationisation, des tubes d'halloysite se sont néoformés dans des amas de smectite et d'allophane.

3.3.2 - GISEMENTS D'HALLOYSITE DE NOUVELLE-ZÉLANDE

La formation du gisement de Matauri Bay, situé sur la presqu'île de Coromandel dans l'île Nord du pays, a commencé durant le Miocène avec l'intrusion de rhyolites assez riches en silice, dans des roches sédimentaires d'âge tertiaire. Cette intrusion fut suivie d'altération dans un climat tropical humide permettant la première formation d'halloysite plutôt que de kaolinite. Ceci fut suivi par l'effusion d'une couche de basalte relativement sous-saturé en silice qui renfermait la rhyolite altérée. La chaleur ainsi dégagée a provoqué la déshydratation partielle de l'halloysite (formation de méta-halloysite) près de la surface. Des eaux hydrothermales ascendantes seraient aussi à l'origine d'une partie de l'halloysite. La couche de basalte a formé une couche protectrice contre l'érosion superficielle.



Le gisement de Matauri Bay s'étend sur 95 000 m² avec une profondeur de 45 m. Les gisements de Maungaparerua et de Mahimahi, de taille similaire, se situent à proximité. La moitié au moins du gisement donne un produit coloré qui le rend invendable sur le marché des matières premières pour céramiques.

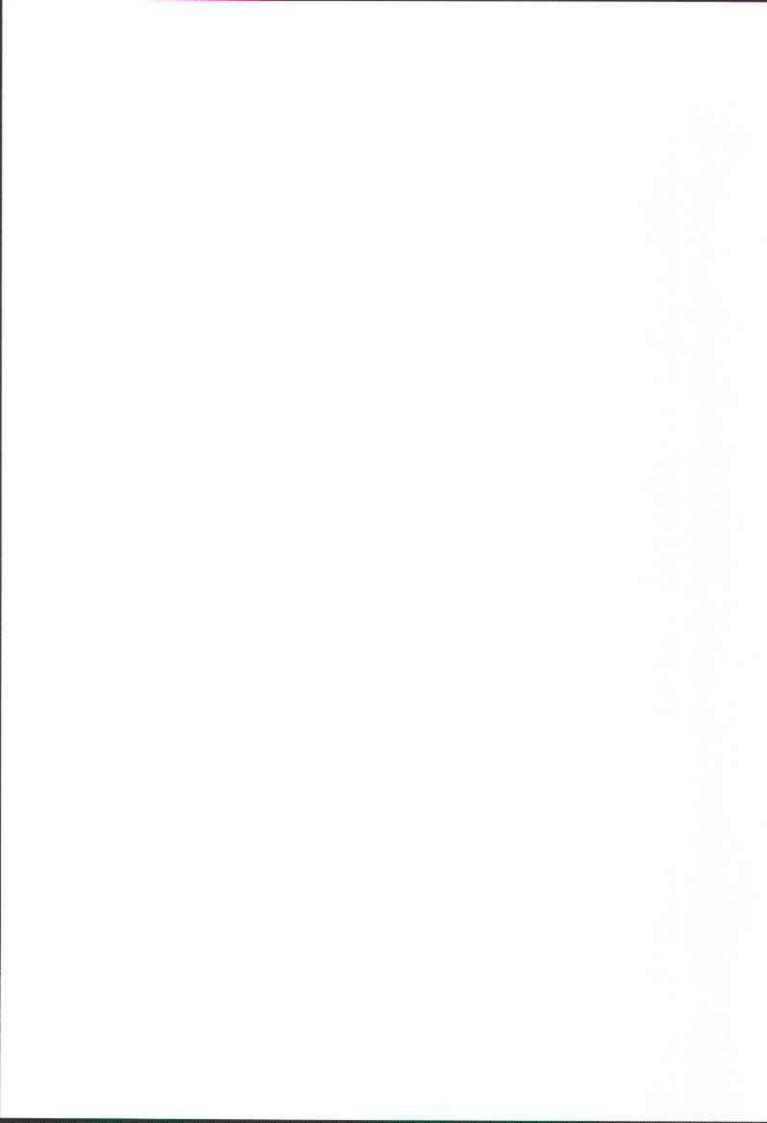
En carrière, le brut est composé de 50% d'halloysite et de 50% de silice/feldspaths.

3.3.3 - GISEMENTS D'HALLOYSITE DU JAPON ET DE CORÉE DU SUD

Dans ces deux pays, l'halloysite trouve ses origines dans l'altération de roches volcaniques (dacites, rhyodacites, rhyolites) à la faveur de processus hydrothermaux.

3.3.4 - GISEMENT D'HALLOYSITE DE MAAZA, MAROC.

Située près du village de Melilla dans l'oued Maaza, l'halloysite se présente en couches minces au contact du calcaire récifal et sous un épandage cinéritique constitué de cinérites et de graviers volcaniques. Les couches d'halloysite se présentent en lentilles irrégulières dépassant rarement quelques centimètres d'épaisseur. Bien que localement assez pure, l'halloysite est associée à de l'alunite (2 à 11%) et à de la smectite. D'après E.A. HILALI et A. JEANETTE (1981), la formation de l'halloysite est liée à la circulation des eaux chaudes ascendantes du volcanisme du Gourougou. D'après B. ODENT (comm. personnelle 1990), quelques dizaines de tonnes ont été exploitées dans le passé pour l'industrie céramique.



4 - SECTEURS D'UTILISATION

L'halloysite (méta-halloysite) commercialisée par New Zealand China Clay Ltd., est employée dans les céramiques fines, principalement la porcelaine. D'après les documents publicitaires de cette société, une utilisation croissante se dessine vers le domaine des céramiques d'isolation et électriques en application avec de nouvelles technologies. Ce produit est avantagé par sa blancheur extrême et sa pureté chimique ; les teneurs en Fe₂O₃ plus TiO₂ ne dépassent pas 0,35% ; le coefficient de blancheur suivant la méthode El Repho est de 90,8. D'après G. CLARK (1989), on commence à percevoir une demande pour ce produit aux Etats-Unis comme support de catalyse dans l'industrie du pétrole.

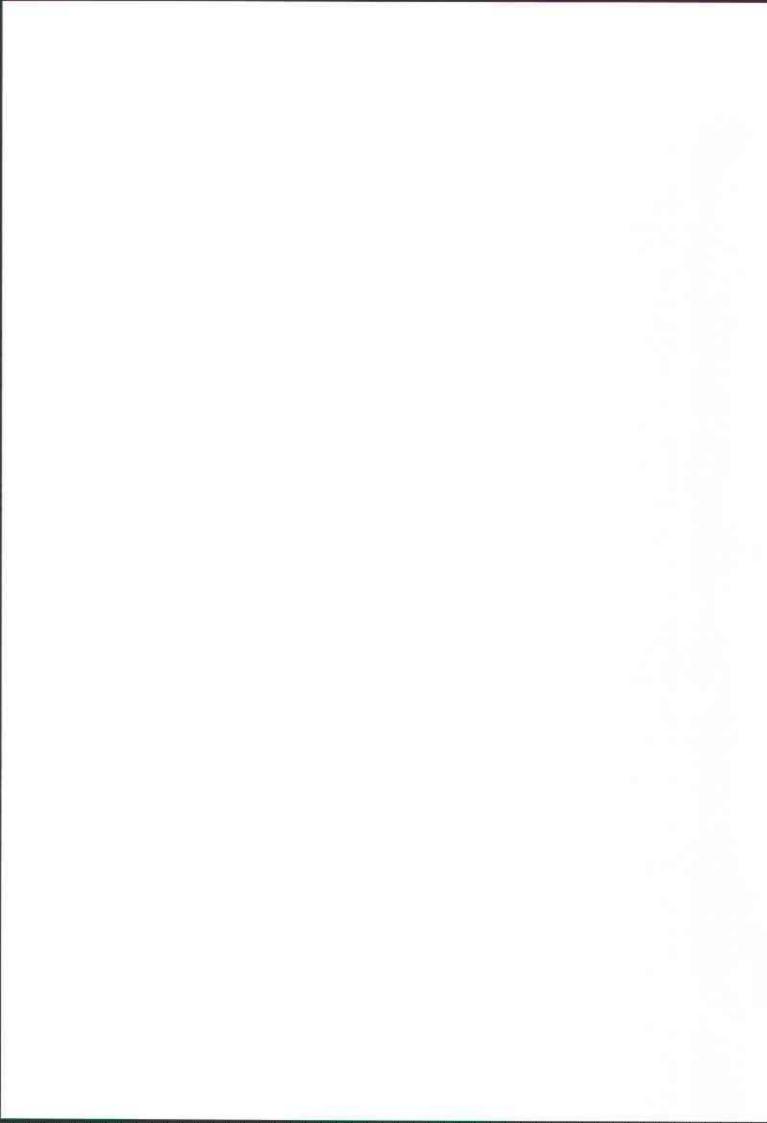
L'argile à halloysite (mélange de smectite, halloysite, kaolin et allophane) produite dans le sud Périgord, est utilisée pour induire la résistance mécanique sur une pâte de porcelaine. Le rôle joué par la fraction halloysitique dans ce processus est probablement négligeable.

D'après PATTERSON et MURRAY (in S.J. LEFOND, 1982), l'halloysite américaine a été principalement utilisée dans ce pays comme support de catalyse destiné à l'industrie pétrolière de raffinage. Exploitée par la société Anaconda entre 1949 et 1974, la mine de Dragon, située dans le district de Tintic (Utah), a produit plus d'un million de tonnes d'halloysite traitée par Filtrop Corporation à Salt Lake City.

L'halloysite extraite d'autres gisements connus aux Etats-Unis est utilisée comme le serait un kaolin. On peut noter l'existence d'un gisement à Gore, Géorgie, destiné à l'industrie céramique; au Névada et dans l'Idaho, l'halloysite trouve des débouchés en céramique, briques, tuiles et charge pour papier.

La production d'halloysite en Corée du Sud est destinée pour moitié à l'industrie céramique, pour 38% à l'industrie réfractaire et pour 12% comme charge pour papier. Au Japon, les applications sont semblables ; on note, en outre, l'utilisation d'halloysite rosâtre pour la fabrication de chamottes.

L'halloysite tchécoslovaque exploitée près de Michalovce est utilisée localement pour la fabrication de céramiques domestiques, céramiques isolantes, charge pour papier, charge pour caoutchouc et raffinage du sucre.



5 - EXTRACTION ET MODE DE TRAITEMENT

5.1 - EXTRACTION DE L'ARGILE À HALLOYSITE EN PÉRIGORD

L'extraction de l'argile à halloysite périgourdine est assurée uniquement à la main (annexes 1.1 et 1.2). La taille réduite des amas d'argile halloysitique ainsi que la complexité des conditions de gisement conduisent à cette nécessité. Le décapage de la découverte se fait, par contre, à l'aide d'une pelle mécanique.

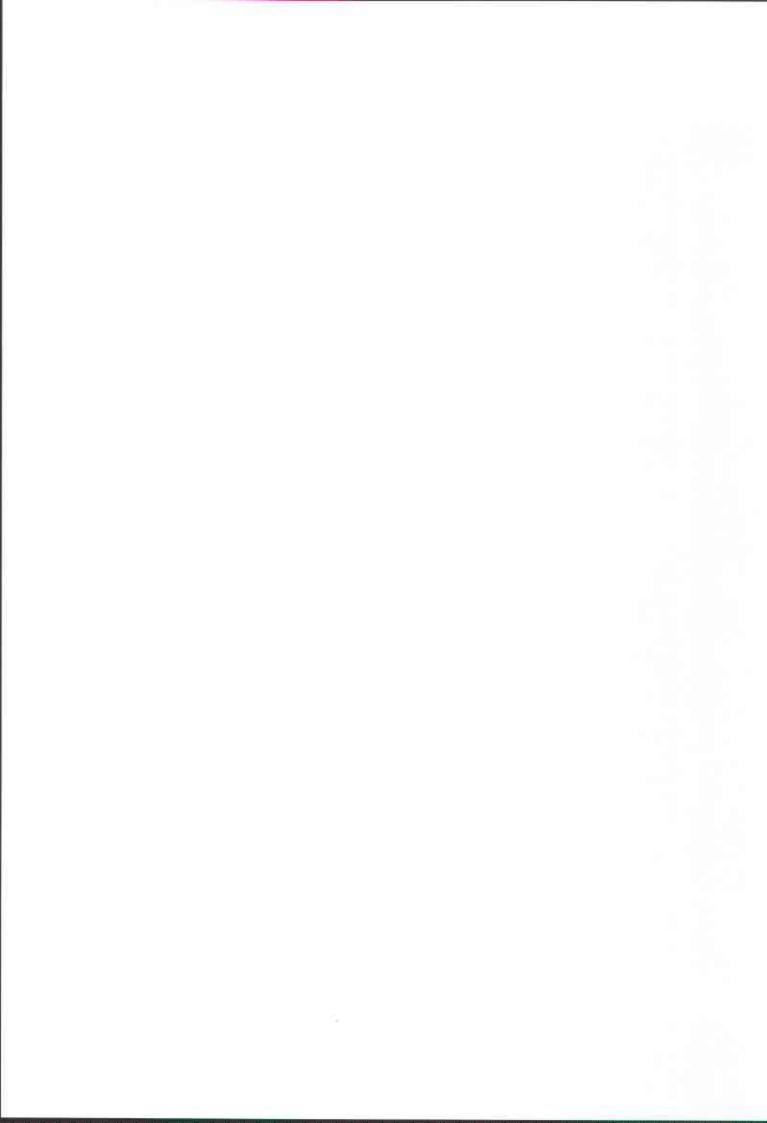
L'argile, découpée du front de taille avec une truelle, est immédiatement transférée dans des sacs plastiques d'une capacité de 25 à 30 kg pour transport à Limoges (annexe 1.3). Elle ne subit aucun traitement en dehors d'une vérification visuelle de sa couleur. Une coloration rougeâtre ou vert pistache (nontronite) est très nuisible pour la porcelaine (apport de Fe₂O₃ provoquant des taches noires sur les articles finis).

5.2 - EXTRACTION ET TRAITEMENT DE L'HALLOYSITE EN NOUVELLE-ZÉLANDE.

Le traitement de la matière première suit un schéma assez classique pour des kaolins d'origine ignée. Le procédé de traitement utilisé par New Zealand China Clay Ltd. se trouve en annexe 2.

L'extraction en carrière se fait en gradins à la pelle mécanique. La matière première est transportée à l'usine de traitement par camions-bennes.

Le traitement comprend un broyage initial pour diminuer la granulométrie et libérer l'halloysite de la gangue composée de quartz/cristobalite. La séparation se fait à l'aide d'une série de classificateurs centrifuges. On procède à l'élimination de l'eau, d'abord par "filtre presse" puis par séchage pour les deux meilleures qualités, "Premium" qui passe dans un broyeur à marteau, et "Ultrafine" qui passe dans un pulvérisateur. Le produit fini est très fin (96% du total est inférieur à 2µ) et titre 2% d'humidité. Un produit de troisième qualité, appelé "filter cake", est commercialisé. Il provient du filtre-presse après que ce dernier ait subi une délamination : il contient 36% d'humidité.

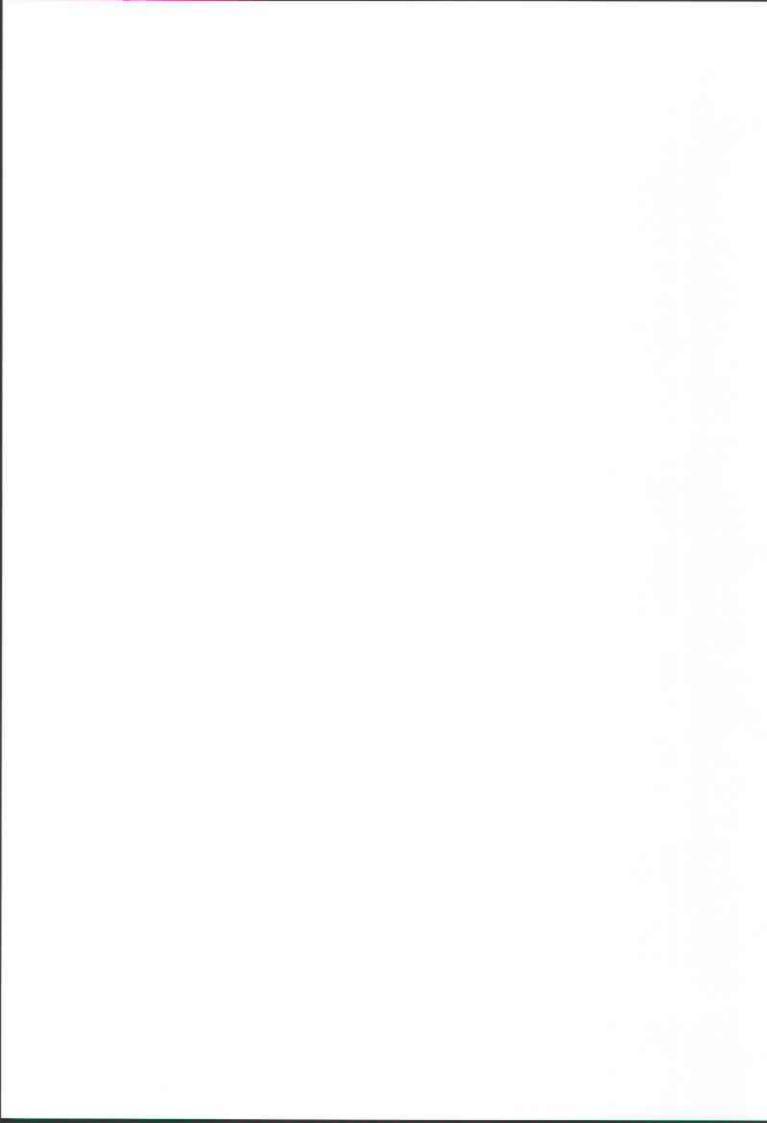


6 - PRODUITS DE SUBSTITUTION

De par sa composition chimique et ses caractéristiques physico-chimiques qui sont très proches de celles du kaolin, l'halloysite pure peut être largement remplacée par le kaolin.

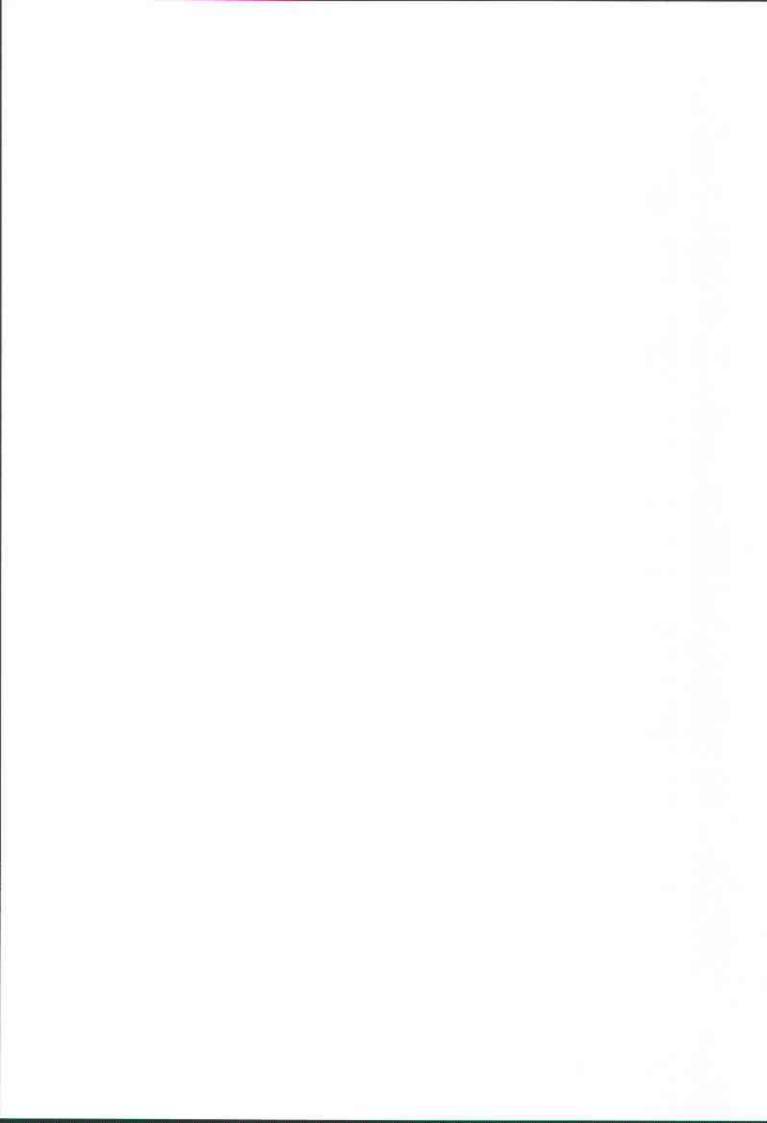
Par contre, la recherche de produits de substitution pour les argiles de Dordogne est une nécessité en raison de l'épuisement des gisements actuellement exploités. L'utilisation de smectites (bentonites blanches) ou de produits organiques (type C.M.C.*) développée pour des applications dans l'industrie pétrolière (boue de forage améliorant la viscosité), pourrait être envisagée.

^{*:} C.M.C. = carboxyl methyl cellulose, agent gélifiant.



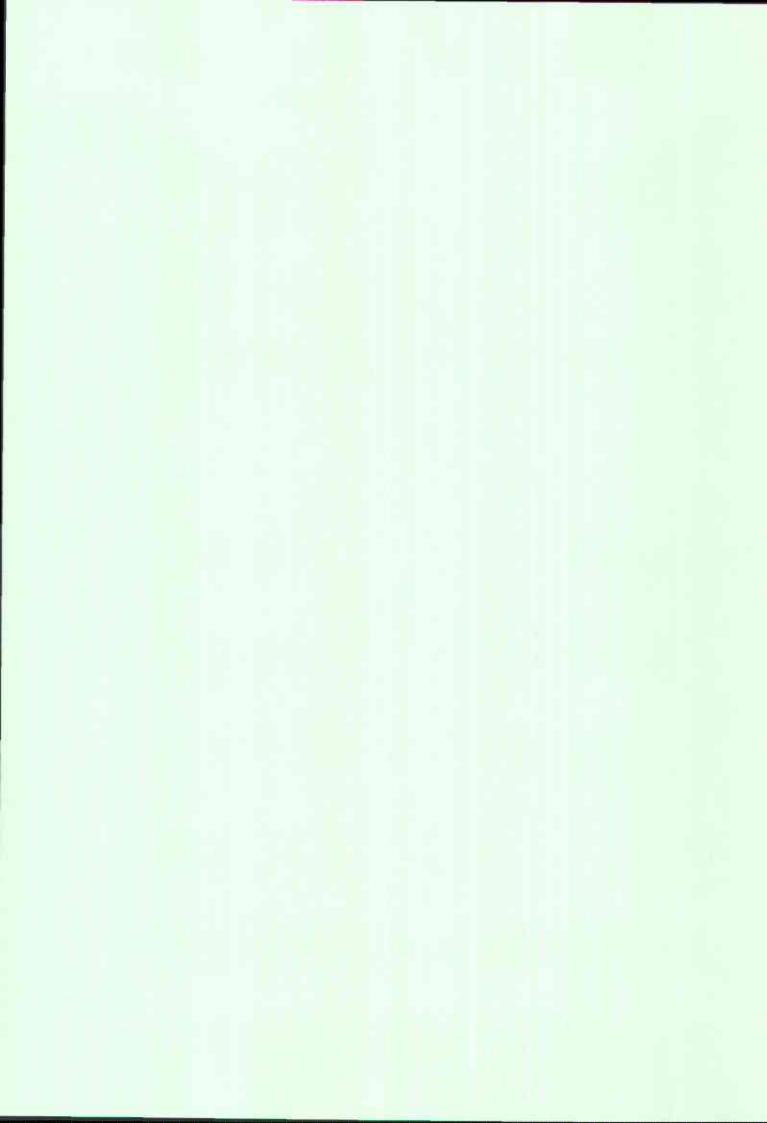
7 - BIBLIOGRAPHIE

- BROUARD E. (1991) Etude des transformation minéralogiques dans le milieu karstique de la Dordogne méridionale et en Belgique (titre provisoire) Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, Orsay, Paris XI (en préparation).
- BROUARD E., DUBREUILH J.J., PERRUCHOT A. et SPENCER Ch. (1991) Halloysite clays of the Dordogne SW France: Geology, Geochemistry and deposit characterisation. (en préparation).
- CLARK G. (1989) Halloysite for high quality ceramics in: Industrial Clays, An industrial Minerals special Review, Industrial Minerals, Londres, p. 34-35.
- DUBREUILH J.J. (1989) Synthèse paléogéographique et structurale de dépôts fluviatiles, tertiaires du Nord du bassin d'Aquitaine: passages aux formations palustres, lacustres et marins. Thèse Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux. 460 p.
- HILALI E.A. et JEANNETTE A. (1981) Kaolin et Argiles Céramiques ; in : Roches et Minéraux Industriels, n° spécial publié par Le Ministère d'Energie et des Mines du Maroc, p. 44-47.
- JOUENNE C.A. (1975) Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux. Editions Septima, Paris, 657 p.
- LEFOND S.J.(ed) (1982) Industrial Minerals And Rocks. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1256 p.
- SPENCER Ch. (1989) A T.E.M. based morphological comparison of Halloysite clays from the Dordogne Region with halloysites from regions around the world. Rap. BRGM 89 SGN 537 GEO, 10 p.



ANNEXE 1

GISEMENTS D'ARGILE HALLOYSITIQUE DU SUD PÉRIGORD



CARRIERE DE BOUTLLAGUET (Commune du Buisson) le 18 janvier 1988



Argile halloysitique massive (lentille principale)

petite lentille exploitée entre avril et juillet 1988.

Tracto-pelle près du front de taille en train de charger les sacs d'argile halloysitique.

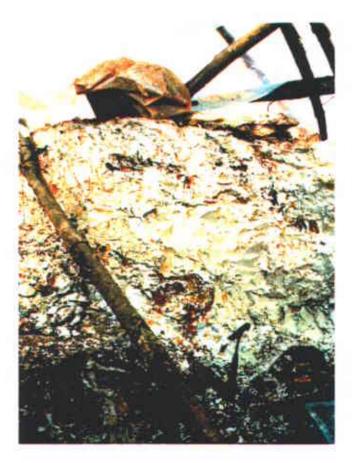
Annexe 1.2

CARRIERE DE BOUILLAGUET le 18 janvier 1988



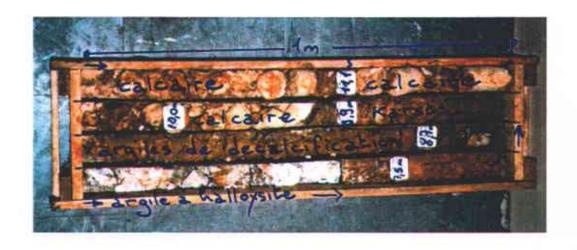
Exploitation du petit front de taille.

- a: argile à halloysite assez pure; première qualité en couche de 50 à 80cm, triage à la main sur le front de taille.
- b: cuirasse ferrugineuse infèrieure avec de la nontronite.
- c: sacs de 30kg d'argile hallovsitique



Argile à halloysite massive dans la zone d'epaississement maximal de la lentille.

Annexe 1.3

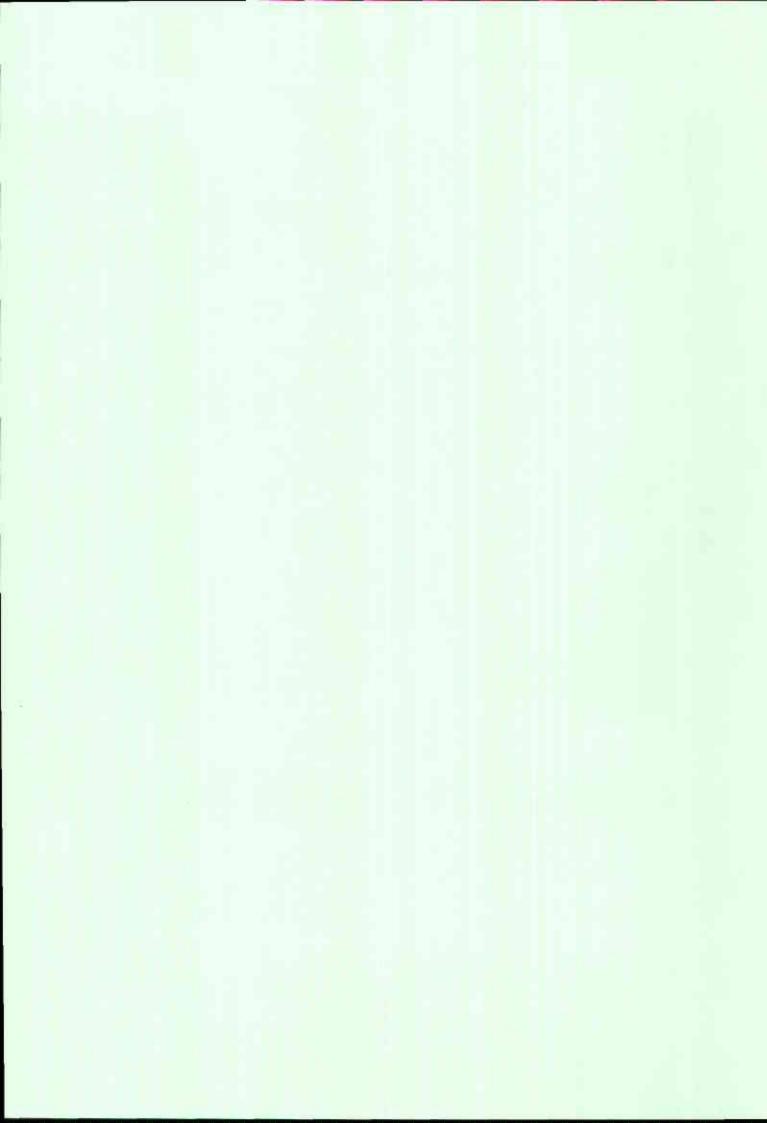




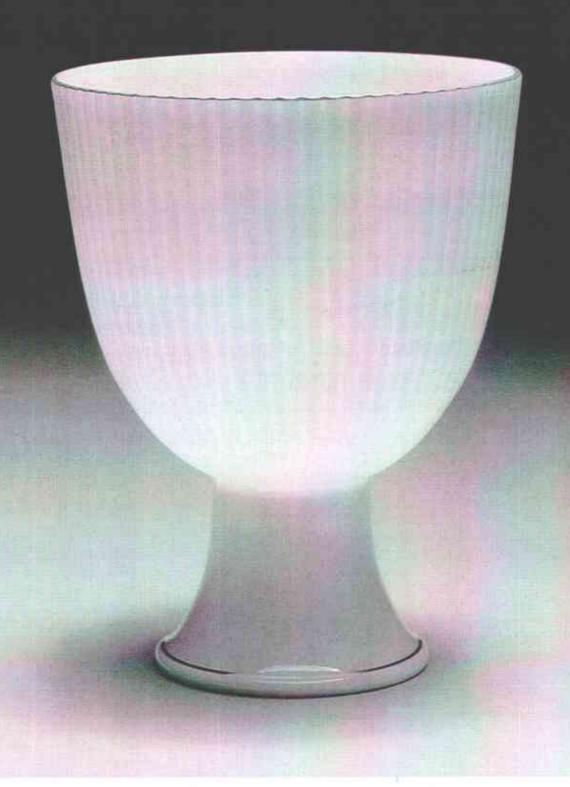
Arqile à hallovsite dans une carrotte de sondage d'exploration, Sud Périgord.

ANNEXE 2

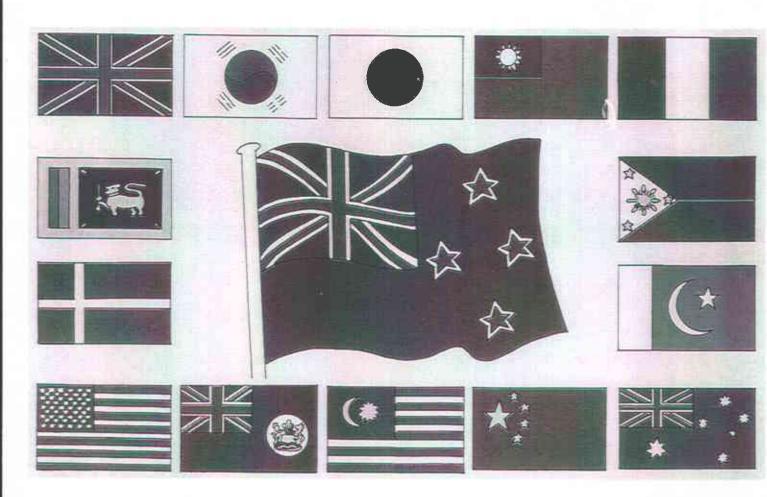
DOCUMENTATION PUBLICITAIRE DE LA SOCIÉTÉ NEW ZEALAND CHINA CLAY (HALLOYSITE DE MATAURI BAY, NOUVELLE-ZÉLANDE)



New Zealand China Clays Limited



Quality for Excellence





From the far North of New Zealand, comes the whitest clay in the world. New Zealand China Clays' plant at Matauri Bay beneficiates an Halloysite clay and sells to the world's market.

New Zealand China Clays Limited was established in 1955 and has been developed by the parent company, 'Ceramco', since 1965. The company has spent the past 10 years perfecting the processing of the refined clay product.

The finest of the clay processed is used in high quality porcelain and bone china, where whiteness and translucency identify a quality product.



Cover: Pierre Balmain by

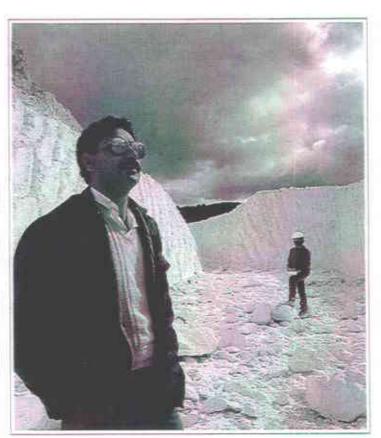






New Zealand China Clays Ltd, Matauri Bay, Northland, New Zealand

When you wish to produce a high quality product, it is vital to use the highest quality raw material . . .'



New Zealand China Clays' resources and experience, produces a material with qualities much sought after by china and porcelain manufacturers.

Other grades of clay being processed are readily available as fillers in the New Zealand market for the paper, paint, pharmaceutical and animal health industries.

The unique and exceptionally white primary clay deposits mined at Matauri Bay, are derived from the alteration of acid volcanic rocks. The aluminosilicate feldspar minerals in the parent rhyolite have been broken down to their constituents by low temperature hydrothermal alteration and have then reconstituted as halloysite.

The crude clay is composed of about 50% halloysite and 50% of silica minerals and feldspar.

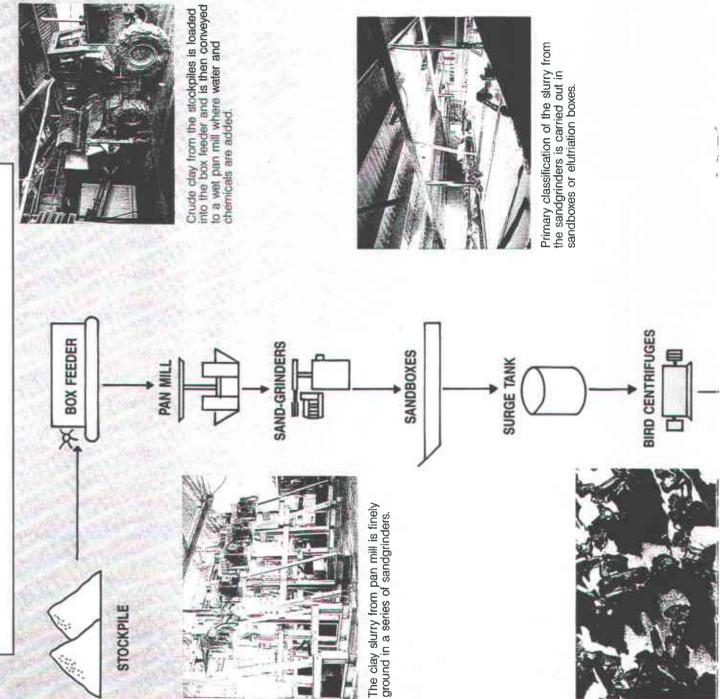
The particle size of the silica minerals varies significantly and can be present in the submicron size.

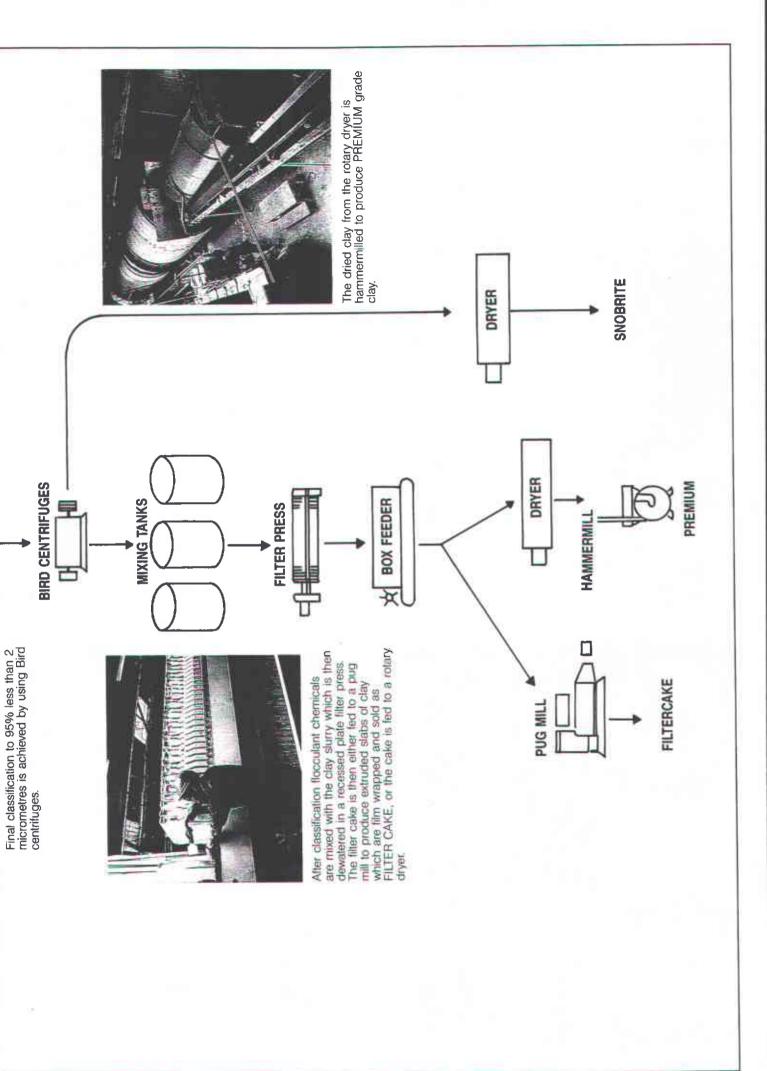
To ensure a high degree of purity New Zealand China Clays has developed a unique process for removing excess silica.



Bernardaud by Haeng Nam Sa. Fine results are achievable with New Zealand China Clays' exceptionally pure clay material.

SIMPLIFIED FLOW CHART OF CLAY PROCESSING



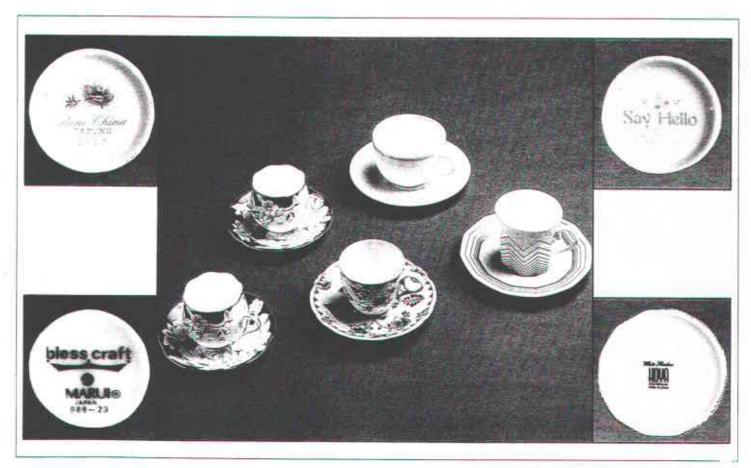


'Modern equipment, unique technology and stringent quality control are combined to produce a clay product which accentuates such features as fine particle size, high brightness, purity and uniformity of composition.'





The fineness of particle size enables these clays to find extensive use as suspension agents in glaze preparations and the purity of the mineral ensures its inclusion as a ceramic material for the production of porcelain and fine china. The low iron and titania contents impart exceptional whiteness and translucency to ceramic ware.



Technical Information

PREMIUM and FILTERCAKE are hydrated aluminium silicates which have been specially prepared by a unique process to accentuate such features as high brightness and fine particle size.

A typical chemical analysis is:

Loss on Ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K₂O.	Na ₂ O
13.8	50.1	35.5	0.28	0.08	0.07	0.06	0.05	0.06
		34.8 min	0.35 max	0.12 max				

GRIT

Less than 0.10 per cent on a 240 mesh BSS Screen for dispersed solution.

Brightness of 88.5 measured on an Elrepho photoelectric reflection photometer at 457 millimicrons using smoked MgO as a standard.

WHITENESS INDEX 10 or less ph OF AQUEOUS SLURRY AT 20 PER CENT SOLIDS 4.8 — 5.0 SPECIFIC GRAVITY 2.55 REFRACTIVE INDEX FLUORIDE ION CATION EXCHANGE CAPACITY SURFACE AREA DISPERSABILITY

10 or less

1.56

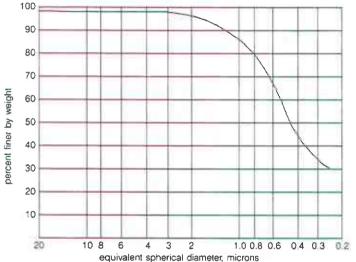
Less than 0.01% as F (B.C.R.A.)

Approximately 10 milli equivalents/100gms of Clay Approximately 20m²/gm.
To obtain optimum dispersion of the particles, the clay-slip should be made up at high solids using a high shear with the addition of about 0.6 per cent of Sodium Hexametaphosphate by weight on the weight of dry clay. Other dispersants can be used, for example, 4.5 litres of 1:3.3 Sodium Silicate solution per tonne of dry

Typical Particle Size Distribution

New Zealand Hallovsite

COLOUR



"FILTER CAKE" is supplied as extruded 25kg slabs, wrapped in polythene film

MOISTURE CONTENT MODULUS OF RUPTURE (dried at 110°C) LINEAR SHRINKAGE: dried at 110°C fired at 1300°C

REFRACTORINESS (P.C.E.)

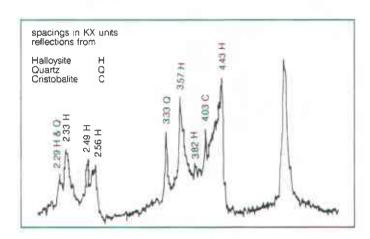
36 per cent (approximate) 3.39MN/m² (B.C.R.A.) or 33.26kg/cm²

4.2% 10.8%

Orton Cone 33-34 (1743-1763°C)

X-Ray Diffraction

New Zealand Halloysite Randomly oriented sample



"PREMIUM" is supplied as a hammer milled powder in 33.6kg multiwall paper bags.

MOISTURE CONTENT MODULUS OF RUPTURE (dried at 110°C) LINEAR SHRINKAGE: dried at 110°C fired at 1300°C

REFRACTORINESS (P.C.E.)

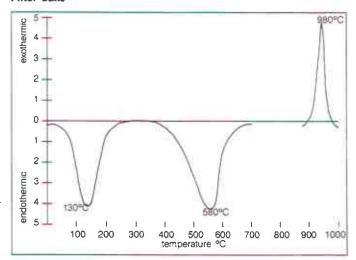
3 per cent (nominal) 2.91 MN/m2 B.C.R.A.) or 28.55kg/cm²

3.8% 10.9%

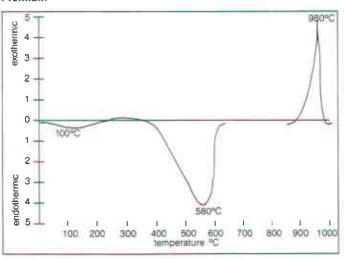
Orton Cone 33-34 (1743-1763°C)

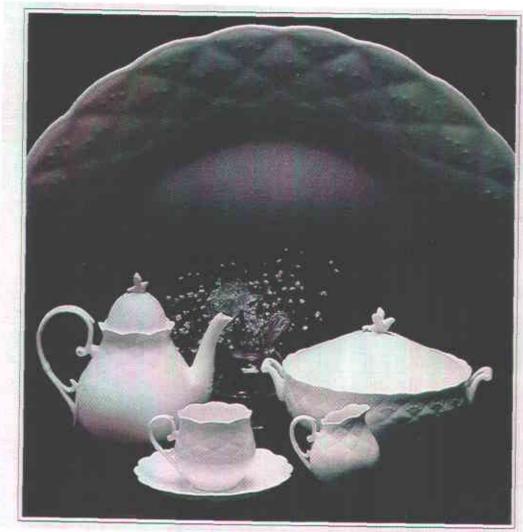
Differential Thermal Analysis

New Zealand Halloysite Filter Cake



New Zealand Halloysite





Haengnam Bone China

"Translucency and whiteness are the qualities by which customers identify finest porcelain and bone china.

To obtain these characteristics, it is essential to use a pure, white material."

New Zealand China Clays Ltd. are proud to be able to supply this material to the world market.

For further information contact:

Cerlim S.A. 19 rue Pierre-Curie BP 1730 87025 Limoges-Cedex France

Tel. 55.32.02.29 Telex 580010 F Telefax 55 34 22 86



Or their Agent:



