

Les minéraux techniques naturels : connaissance, typologie et propriétés d'usage

Jacques Yvon*, Jean-Maurice Cases, Frédéric Villiéras, Laurent Michot, Fabien Thomas

Laboratoire « Environnement et minéralurgie » (LEM), INPL ENSG et CNRS UMR 7569, BP 40, 54501 Vandœuvre-les-Nancy cedex, France

Reçu le 27 mai 2002 ; accepté le 3 juin 2002

Rédigé à l'invitation du comité éditorial

Abstract – Natural technical minerals: investigation, typology and utilisation properties. By nature minerals are heterogeneous materials for many of their properties. These properties also vary according to composition and structure fluctuations, compared to definitions. Technical minerals are used in applications where their performances depend on intrinsic properties and processing conditions. It is possible to base rankings on simple criteria, allowing estimating the abilities of minerals for each utilisation. The research of the corresponding mechanisms concerns the molecular level. These questions are discussed for kaolins, raw materials for baked clays, talqueous materials and montmorillonites. **To cite this article:** J. Yvon et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 717–730. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

technical minerals / kaolins / baked clays / talcs / montmorillonites

Résumé – Les minéraux sont par nature hétérogènes pour de nombreuses propriétés, qui varient également en raison d'écart aux compositions et aux structures de définition. Les minéraux techniques sont engagés dans des applications où leurs performances varient selon les propriétés intrinsèques des minéraux et les conditions de traitement. Il est possible de fonder des classements sur des ensembles de critères simples, qui permettent d'estimer les aptitudes des minéraux dans chaque application. La recherche des mécanismes correspondants implique le niveau moléculaire. Ces questions sont discutées pour les kaolins, les matières premières de terres cuites, les matières au talc et les montmorillonites. **Pour citer cet article :** J. Yvon et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 717–730. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

minéraux techniques / kaolins / terres cuites / talcs / montmorillonites

Abridged version

1. Introduction

Minerals are solids with defined composition and structure. Both these characteristics govern the behavioural properties and can be considered as signatures of the genesis conditions. The anisotropies generated by symmetries lead to heterogeneities. Crystal chemistry examines the differences between the definitions and real minerals and thus reveals heterogeneity at the crystal scale. Vibrational or emission spectroscopies and diffractometric methods point out the composition and structure from molecular to sub-micronic scales.

When technical minerals are added in composite assemblies, they provide particular properties, concerning the final use (service properties), transformation steps or post-life characteristics. This set of so-called 'utilisation properties' defines the value of a given technical mineral and makes its use profitable or not [45, 46, 86–88, 90].

Though the research devoted to the beneficiation of natural minerals generated significant theoretical developments, it is surprisingly neglected by the academic communities.

2. General problematic

The main question is to know what grade of mineral can be satisfactorily incorporated into a material and un-

* Correspondance et tirés à part.
Adresse e-mail : jyvon@ensg.inpl-nancy.fr (J. Yvon).

der which conditions. Using mass, morphological, superficial and technical properties, minerals are ranked according to a minimal number of parameters as easy to measure as possible. The association of descriptive parameters and operating conditions leading to the best results is determined through application tests. Finally, it is necessary to understand how the utilisation properties depend on the intrinsic characteristics of minerals and/or processing conditions [25, 29, 30, 72, 86, 92].

The design and use of technical minerals are submitted to conditions, among which the most prominent are:

- a material is always elaborated for a customer, with a definite aim;
- the evolution of the product is down stream governed;
- the conditions of the first development define practices that become rules;
- the empirical approach quickly reveals severe limits.

The beneficiation of technical minerals is also affected by special constraints:

- the link between a given property of a component and an utilisation property of the composite material is often unknown;
- the interactions between the components are not necessarily understood;
- the question to solve is not only technical in nature;
- the properties of the components cannot be modified at will;
- the properties of the minerals are not independent from each other.

Finally, technical minerals are subject to a mutual competition that generates a widely spread scale of values.

3. Kaolinic clays

3.1. Historical background

The first classifications of kaolins aimed at helping the industrial decisions. They revealed dependencies between crystallinity, octahedral iron, fineness and shape [14, 15, 26, 35, 36, 47]. Gradually, the place of the decision to use or not use moved back from the full-scale trial, to the handling of lithological data [9, 10, 18, 27, 31, 40, 50, 55, 70, 82]. The structural description of kaolinite is precise enough to direct technological applications [2–4, 19, 20, 32].

3.2. Typology, crystal-chemistry, iron speciation and applications

A typology was searched to connect intrinsic properties of the minerals with their macroscopic behaviour; the aim was to select the convenient grades for a given use and to improve the unsuitable ones.

ESR spectroscopy quantitatively distinguishes the different forms of octahedral Fe^{III}; only one of these forms is connected with ordering. Textural analyses show that the dissociation of sites of lateral faces is enough to explain the Cation Exchange Capacity (CEC), except in the case of a bi-octahedral substitution of aluminium by Fe^{II} (determined by Mössbauer spectroscopy). In that latter case,

the measured CEC exceeds the CEC derived from shape analysis [1, 19, 32–34, 54, 55, 82, 83].

3.2.1. Guides for exploration, mining and treatment

In the kaolin basin of Charentes, the typological analysis provides guides for selecting and processing kaolins for rubber reinforcement [79, 80, 82, 83, 89]. Crystalline order, mineralogical purity and a sodic compensation of the surface charge are favourable. The treatment can be optimised using crystallochemical criteria; kaolins where defects are associated to structural iron will be advantageously processed using air classification, but if the defects result from interlayering of non-equilibrated sheets, hydro-cycloning in a sodic media will be preferred. Recently, the typology was extended to ceramic qualities [31]. For sanitary ware, the smectite-born calcium is a univocal guide to prevent casting accidents; on the whole basin, the casting ability can be deduced from the amount of iron impossible to extract by complexation. For refractory ware, textural and mineralogical studies show that the difficult question of sintering homogeneity can be solved by controlling grinding before pelletising. Finally, it is possible to translate the field operator's terminology into mineral chemistry [31].

Clays from the Provins Basin are deltaic deposits with a low differentiation due to emersions and channelling. The most favourable qualities for casting process are white, ordered, smectite-poor, quartz- and mica-rich. Specimens from leached facies show good filtering properties, contrarily to the qualities rich in swelling materials and strongly aggregated. The recognition of favourable facies is easy, but the present exploitation process is unadapted to selective mining. Simple treatments by grinding and size fractioning allow quality improvement.

3.2.2. Understanding the reaction mechanisms: the microscopic scale

Statistics allow describing complex systems on a very large scale; their operational interest is therefore evident. However, such treatments do not provide any information on the mechanisms and lead to non-generalisable models. Applications are evaluated through macroscopic behaviour phenomena and their interpretation is carried out through molecular mechanisms.

In the previous example, the negative effect of mica simply results from its easy cleavage. But the relation between kaolin crystallinity and the properties of reinforced rubber is complex. The decrease in order is associated to the presence of ultra-fine crystallites with a very poor surface reactivity; they generate problems of dispersion, adhesion and reagent consumption. The favourable role of exchangeable sodium results from its specific solvation features.

3.3. Rheological ageing of hydrothermal kaolins

Some hydrothermal kaolins spontaneously deflocculate in water, which is a very valuable property; unfortunately, this character disappears upon ageing. Ageing results from biological attack of traces of sulphides. The organic components are not responsible for this evolution. The

adsorption of sulphate ions decreases the surface charge of kaolinite, the adsorptions of ferrous iron and calcium shift the zero point charge toward alkaline pH. Both these effects have similar result on surface charge as ageing. Biological oxidation can be limited by inhibiting the activity of bacterias, or by passivating the sulphides. Chemical solutions are also offered [11, 12, 42, 65, 71].

4. Raw materials for baked clay products

The industry of baked clay products (tiles, bricks, pots, pipes) is complex, due to an extreme variety of raw materials and to the constraints related to local climate and architectural style. This industry considers raw materials as inexhaustible and without any intrinsic value.

Industrialisation has increased unit capacities and generated such a mechanisation that the production tool could not remain specific for such crude materials. The sensorial recognition, which was the basis for the selection of raw materials and modulation of processes, cannot be used anymore; but it has never been really replaced. The links between characteristics of the crude materials, process adaptation, control of utilisation properties and cost minimising are not accurately evaluated.

Two antagonistic differences oppose crude products rich in kaolinite and quartz to those rich in smectites and feldspars; the amount of carbonates is a third origin of variations. There are three levels of fineness description: a macroscopic level, described by large sieve over-flows, a mesoscopic one, described by the average particle size, and a microscopic one, described by specific surface area and microporosity. The first and third levels are directly connected to the amount in smectites; the average particle size does not depend on them.

Drying shrinkage univocally increases when the amount in smectites increases and thus is lower for products rich in kaolinite or feldspars. It is possible to fight against smectites by addition of kaolinite, quartz or feldspars, or formulate at lower water content, using conventional dispersing agents to preserve plasticity.

At low firing temperature (980 °C), density increases when the amount of quartz and the average particle size increase. Porosity increases with kaolinite content, and densification is not governed by firing shrinkage. The porosity, strongly connected to the content in carbonates, at intermediate temperatures (1100 and 1040 °C) becomes kaolinite-dependent at higher temperatures.

The optical properties are more connected with textural parameters at higher firing temperatures. Whatever the temperature, brightness increases with the amount in kaolinite. At low temperature, smectite-containing products are redder and more yellow. When the firing temperature increases, the red index decreases with the carbonates content and increases with the hematite content.

The dependency between colour parameters and zero point of charge (ZPC) means that when dried at a pH far from its ZPC (electrostatic repulsion) a product has not the

same aggregation state as the same product dried at a pH close to its ZPC (Van der Waals' attraction).

Roughly, increasing the firing temperature decreases both brightness and porosity and increases bending strength, densification speed, and shrinkage.

5. Talcs and associated chlorites

5.1. Direct beneficiation of talqueous products

Talqueous products mainly vary due to the contrasts between their major components: talc is white and hydrophobic, chlorite is weakly coloured and hydrophylic. Shape specifications can be modulated by grinding [43, 84, 85, 92]. Abrasiveness, which depends on the amounts of quartz, and carbonates and brightness, which depends on pigmentary minerals, are more difficult to regulate.

For some types of ores, dry grinding is differential. In delaminating conditions, talc and chlorite follow the same morphological behaviour. To the contrary, in the early stages of percussive grinding, talc is more lamellar than chlorite; therefore, air classification can be mineralogically differential; this contrast disappears when grinding intensity increases [84, 89, 91].

In polypropylene and for dry processed fillers, ageing only depends on fineness; it is slower for coarse fractions. The fast bending strength is best for talqueous and fine fractions, the slow tensile strength is best for talqueous and coarse fractions. The Shore hardness increases when order and octahedral nickel increase [13, 83].

Direct beneficiation of talcs is also possible using wet grinding, and in that way, the comminution process can be oriented using grinding aids. Working at high solid/liquid ratio allows reaching a high fineness. Better delaminating is reached at high solid concentration and in acidic media. The electrokinetic behaviour is governed by the precipitation of magnesian compounds. The distribution of surface pK of talc can be represented by a two-oxide model [56].

The rheology of slurries depends on mineralogical composition, morphology, nature of the medium, shear, solid concentration and ageing. Flows are plastic, flow-fluidifying, and in most of the cases age-fluidifying. In slurries, Mg^{2+} ions perturb the efficiency of acrylic dispersing agents. The stability of talc suspensions can be regulated by mineralogical and morphological choices. The rigid, flow-fluidifying behaviour of some formulas can then be advantageously used. The reinforcement of polypropylene using fractions from successive wet micronisations shows that the tensile strength is correlated to the heat deformation temperature but is anticorrelated to the impact strength [56, 58, 76].

5.2. Thermal transformations

Controlled firing of talqueous materials results in very peculiar textural properties. On an analytical point of view, it informs on the structural distribution of iron and allows quantitative mineralogical analyses [63, 74, 75, 77, 78, 81, 84].

Talc dehydroxylation is heterogeneous. ^{29}Si MASNMR experiments show that recrystallisation leads to two poly-

morphs of enstatite. Residual hydroxyls due to an incomplete dehydroxylation are associated to intraparticulate crystallisation defects, and disappear only for temperatures higher than 1100 °C. Upon cooling, shrinking cracks provoke a loss of the elastic properties of the minerals; the products become brittle.

Dehydroxylation of magnesian chlorites occurs in two steps: the hydroxide sheet around 500 °C, the 2:1 sheet around 750 °C. The products fired between 500 and 700 °C exhibit a basal equidistance close to 28 Å, equal to two times the *d*-spacing of the initial chlorite. The fired products present three classes of micropores, the two coarser ones are 6 and 7 Å wide. During the 2:1 sheet dehydroxylation, a disordered phase forms with a tetrahedral lattice intermediate between the enstatite and forsterite ones.

5.3. Specificity of the surface reactivity of talqueous materials

The natural hydrophobicity of talc results from the fixation of small molecules with doublet donors properties, on the OH site of hexagonal cavities. Nitrogen strongly fixes on this site and water anchors to form molecular aggregates [56, 57, 59].

For the mineral talc, the shape strongly determines the surface properties, since the basal faces are hydrophobic and the lateral one hydrophylic. Another specificity is that semi-crystalline polyolefines nucleate by epitaxy on the basal faces [44]. These features explain why operators use controlled delaminating grinding, avoiding damages perpendicularly to the basal plane.

On the chlorite mineral all the faces are hydrophylic. However, due to the multiplicity of surface speciations,

the possible structural charge defect and the leachability of magnesium from hydroxide layer, the effect of grinding is much more complex [85].

6. Smectites

The smectites utilisation takes advantage of three properties: swelling, cation exchange and colloidal behaviour [49].

The structural typology of smectites is based upon the type of octahedral occupancy and charge localization [16, 28]. The utilisation properties are rarely connected to crystallochemical properties, because non-structural parameters influence behaviour laws. For slurries with a given solid concentration, the yield value and dynamic viscosity that govern the applications, increase with the charge and the order of octahedral iron distribution [72, 73].

Smectites devoted to medical or paramedical applications are used for their retention and thermomechanical properties [38, 39, 62, 93]. Difficulties arise from this last point. The questions related to maturation are easy to solve since macroscopic swelling obeys a simple model. On the contrary, peloids are formulated at high solid concentrations, and montmorillonites alter the cationic composition of the treatment solutions. In addition, the thermal needs would privilege the use of pure smectites, but they stick too much on the skin; it is then necessary to adapt the mineral composition of peloids.

Finally, smectite technology generates by-products and wastes; serious problems arise from the pelotherapy rejects, since they cannot be dried in economic conditions and must be stored.

1. Introduction

La minéralogie est, par définition, la science de la détermination et des classements des solides de composition et de structure cristalline définies qu'on appelle minéraux. Un minéral isolé est donc hétérogène, car la seule notion de structure engendre celle d'anisotropie; a fortiori, un assemblage de minéraux l'est encore plus. Les propriétés de composition et de structure en induisent de nouvelles, certaines parmi celles qui régissent les lois de comportement, et certaines autres, qui signent des conditions de genèse ou qui gouvernent la stabilité.

Autour des repères de définition, les minéraux varient tant en structure qu'en composition; la discipline qui traite de ces variations est la cristallographie. Ces variations engendrent évidemment les variations d'autres propriétés et à toutes les échelles, ce qui constitue une seconde cause d'hétérogénéité, entre des spécimens de même nom, au sein d'un même cristal ou sur une face donnée.

La minéralogie et la cristallographie considèrent donc les structures et les compositions, depuis l'échelle microscopique des distributions d'électrons jusqu'aux échelles macroscopiques d'extension des faces, en passant par les échelles mésoscopiques des empilements à longue distance. Selon les échelles, des outils multiples servent à rendre compte des compositions et des structures; parmi eux, deux catégories ont aujourd'hui la faveur des usagers, les spectroscopies de vibration et les méthodes diffractométriques. La connaissance de l'hétérogénéité de composition des minéraux naturels est essentielle à la compréhension des phénomènes de rétention et d'échange dans la biosphère, qui font l'objet du présent fascicule, mais seule sera discutée ici son intérêt pour la valorisation des minéraux.

Les minéraux techniques sont destinés à entrer dans des assemblages composites pour leur conférer des propriétés particulières. Parmi ces propriétés, certaines concernent l'utilisation du matériau dans son état final: on les appelle propriétés de service, c'est par exemple le cas de l'imprimabilité du papier ou

celui de la résistance à la traction du caoutchouc ; d'autres ne concernent qu'une étape transitoire de l'élaboration des produits, comme la vitesse d'extrusion des plastiques, la coulabilité des barbotines ou l'aptitude à l'ensachage des charges minérales. À ces registres traditionnels s'ajoutent, depuis peu, les aptitudes au réemploi, au recyclage ou à la destruction, ainsi que l'utilisation totale des sous-produits et des rejets. L'ensemble des propriétés décrites plus haut conditionne la valeur et l'existence, comme telles, des minéraux techniques [45, 46, 86–88, 90] ; on les regroupe sous le vocable de « propriétés d'usage ». Le rôle le plus spectaculaire de ces substances est d'ouvrir aux media d'utilisation des applications où la matrice de base utilisée seule serait inopérante ou non adaptée.

La recherche relative aux minéraux industriels ou aux substances utiles est souvent méconnue des milieux académiques, qui la perçoivent, à tort, comme purement technologique. Or, au cours de ces trente dernières années, cette recherche a promu des développements théoriques très importants dans les domaines de la cristallographie, de la morphométrie et de l'analyse des propriétés superficielles. Plus encore, à la faveur des développements de l'informatique, elle s'est approprié les techniques de la statistique descriptive pour construire une démarche originale, notamment en produisant des approches typologiques par propriétés d'usage. Malheureusement, la documentation correspondante, longtemps confinée au registre de la littérature grise, commence seulement à être répertoriée.

2. Problématique générale

L'élaboration des minéraux techniques obéit à une règle universelle : tout transformateur de matière première cherche à savoir, aussi rapidement que possible, à une étape aussi précoce que possible du traitement, quels sont le meilleur brut et le meilleur procédé pour qu'au moins une propriété d'usage du matériau final soit optimale. Dans sa phase initiale, cette approche n'explore pas l'enchaînement de mécanismes par lequel les propriétés des composants ou les conditions de conduite gouvernent les propriétés finales, mais elle identifie un ensemble de critères de classement, qui permettent de déterminer quelle qualité de minéral est apte à entrer de façon satisfaisante dans un matériau, et sous quelles conditions. Cet ensemble de critères prend en compte les propriétés massiques, morphométriques et superficielles ; on leur adjoint des données techniques générales, comme la blancheur, la prise d'huile, l'abrasivité, la jauge de North... et des données techniques spécifiques des champs d'application (papier, plastique, caoutchouc, peinture, etc.).

Les données sur la structure et la distribution élémentaire sont regroupées sous le vocable « cristallographie », qui le plus souvent est décryptée à l'aide de méthodes spectroscopiques et diffractométriques.

L'ensemble de cette description permet de fonder un classement par types (typologie), qu'on s'efforce d'effectuer à l'aide du plus petit nombre possible de critères, aussi simples que possible à mesurer. La suite obéit à un enchaînement logique : en effectuant des essais d'application, on détermine empiriquement quelles grandeurs descriptives et quelles conditions de conduite (ou quelle conjonction des paramètres de ces deux groupes), conduisent aux résultats techniques les plus favorables. Il faut encore rendre la typologie lisible à l'aide de caractères facilement accessibles. Il reste ensuite à comprendre l'enchaînement de mécanismes qui relie les caractères descriptifs et les conditions de conduite aux propriétés d'usage, pour améliorer ces dernières.

La conception et l'emploi des minéraux techniques s'effectuent selon des conditions dont les plus marquantes sont les suivantes.

- (1) Le matériau est toujours élaboré pour un client, plus que pour une application, mais jamais dans un but indéfini. Le principe d'amélioration repose sur la recherche pas à pas d'un moyen de maintenir constante au moins une propriété d'usage, en réduisant le coût de formulation.
- (2) L'évolution du produit est toujours gouvernée par l'aval et cherche à conférer une propriété terminale (à l'extrême, l'aptitude au recyclage ou à la destruction).
- (3) Les matériaux naissent d'une conjonction entre des besoins techniques et des ressources, au terme d'un cheminement très complexe qui impose une approche empirique. Les conditions de la première réalisation fixent des pratiques qui ont valeur de règles, d'autant plus contraignantes quant aux composants, que l'investissement relatif aux instruments de production des matériaux est très grand devant le prix des minéraux.
- (4) Bien qu'il soit possible de rationaliser l'approche empirique, celle-ci montre vite de sévères limites. Les raisonnements par identification, tout comme l'application brutale de la logique déductive, conduisent à devoir tenir compte d'un ensemble de paramètres apparemment contradictoires, donc ingérables. L'efficacité rend obligatoire de comprendre les mécanismes par lesquels les minéraux jouent leur rôle.

D'une façon générale, la valorisation des minéraux industriels a pour ambition de préparer des concentrés dotés des propriétés requises pour un usage déterminé ; ainsi formulée, elle semble extraordinairement simple. On pourrait alors mal comprendre l'extrême soin dont elle fait l'objet, si on ne considérait pas les conditions suivantes.

(1) Le lien entre la propriété d'un composant et la propriété d'usage du composite est souvent méconnu et il n'est pas toujours direct, ce qui complique son analyse.

(2) L'interaction entre les composants n'est pas forcément comprise ; elle peut être ignorée ; pire encore, les propriétés attribuées à certains composants peuvent être celles de leurs impuretés.

(3) La question à résoudre n'est pas forcément de nature technique ; elle peut être adressée, pour des raisons culturelles, conjoncturelles ou réglementaires dans un sens qui rejette des solutions pourtant techniquement acceptables et connues.

(4) Les propriétés des composants ne sont pas modifiables à volonté ; certaines, comme les caractéristiques d'ordre, ne le sont pas du tout ou le seraient au prix d'opérations de séparation complexes, qui écarteraient une importante fraction du matériau pour laquelle il faudrait trouver un usage, pour ne pas la transformer en stérile.

(5) Les propriétés des minéraux ne sont pas indépendantes entre elles ; il est donc difficile d'en modifier une sans altérer les autres.

Enfin, les minéraux techniques et surtout les matières de charge font l'objet d'une intense compétition commerciale mutuelle, qui engendre une adaptation de chaque qualité à chaque usage. Cette adaptation est à l'origine de l'étendue de la valeur par tonne qui, pour une substance de base donnée, peut varier d'un facteur 1 à un facteur 16 [86]. Une pratique raisonnée nécessite de mesurer la variabilité des produits, d'en fonder la typologie à toutes les échelles et d'établir des guides simples d'application et de traitement.

L'analyse typologique est surtout nécessaire dans le cas des matières à base de phyllosilicates, en raison de leur grande variabilité [30, 52, 72] ; dans le cas des carbonates, qui sont disponibles en grandes quantités dans un état de pureté satisfaisant, les efforts portent principalement sur les techniques préparatives [25, 29, 46, 60, 92] : leur cas ne sera pas discuté ici.

Ces questions conditionnent la gestion des réserves, la valorisation des gisements difficiles et l'exportation des technologies correspondantes. Actuellement, en Europe, la compétition est biaisée par les importations massives de matières brutes, à bas prix, provenant de pays en développement et, pour les kaolins, de qualités issues de l'actuel écrémage des gisements d'Europe centrale.

3. Les argiles kaoliniques

3.1. Historique

Les premiers essais de classement des kaolins techniques datent environ du début des années soixante-dix [35, 36]. Il était à l'époque possible de reconnaître

une part des variations de cristallogénie des kaolinites [14, 15, 26, 47, 48, 68], mais impossible d'expliquer les disparités de comportement et, par voie de conséquence, de disposer d'outils fiables d'aide aux décisions industrielles. Ces classements ont révélé une dépendance normale universelle entre l'abondance des défauts cristallins, la teneur en fer octaédrique, la finesse et la forme [19, 20, 54]. Depuis, le lieu exploratoire de la décision d'usage ou de non-usage recule progressivement. Ce lieu était initialement l'essai en vraie grandeur ; il a reculé au stade pilote [9, 10, 18, 27, 50, 70], puis à celui du laboratoire, puis à celui de l'exploitation, puis à celui de la reconnaissance régionale [55, 82] ; une étape importante a été la traduction des appellations des sondeurs en termes de cristallogénie [31]. Enfin, la dernière étape franchie [40, 41] relie les caractères de taille et d'ordre aux conditions de croissance.

La description structurale de la kaolinite est devenue très fine, et d'un intérêt académique certain [2–4, 37, 64] ; comme les propriétés morphométriques et superficielles lui sont liées, on en a cherché une exploitation technologique. On incorpore la kaolinite à des matériaux composites pour en améliorer diverses propriétés d'usage. La spéciation du fer permet de définir des guides simples de sélection pour toutes les applications en pigments et charges minérales [19]. La spectrométrie UV-visible, qui révèle jusqu'aux traces des phases pigmentaires, permet de suivre l'évolution des propriétés optiques des céramiques [32]. L'analyse des propriétés morphométriques et superficielles [20] permet de comprendre les lois d'écoulement.

3.2. Typologie, cristallogénie, spéciation du fer et applications. Valorisation du gisement charentais

Le bassin kaolinier charentais peut être considéré comme un gisement-école, en raison de sa grande variabilité et de la diversité des produits qu'il fournit. On a recherché une typologie opérationnelle des argiles [1, 19, 32–34, 54, 55, 82, 83], qui englobe les classements par qualités, les « appellations sondeurs » et certains essais stratigraphiques. L'objectif est d'identifier le lien entre les propriétés intrinsèques des minéraux et leurs comportements macroscopiques, pour choisir les qualités convenant à un usage et corriger les qualités défectueuses.

La spectrométrie RPE montre que les abondances des différents statuts du Fe^{3+} contemporain de la formation de la kaolinite sont corrélées entre elles. Dans les bassins sédimentaires anciens, la diagenèse partage le fer entre différents sites, dont un seul est corrélé à l'ordre. L'analyse texturale permet de relier la lamellarité de la kaolinite à sa capacité d'échange cationique (CEC). La dissociation des sites des faces la-

térales suffit en général à expliquer la CEC. Cependant, dans certaines conditions génétiques, la CEC mesurée excède la CEC déduite de la morphologie. La spectroscopie Mössbauer permet d'évaluer une CEC structurale due à la substitution dioctaédrique de l'aluminium par le Fe^{2+} [23, 66].

3.2.1. Guides de reconnaissance, d'abattage et de traitement

La stratégie exposée dans l'introduction permet d'établir des guides de choix et de traitement des renforts kaoliniques de crêpes naturels de semellerie [79, 80, 82, 83, 89]. Sur l'ensemble du Bassin charentais, on vérifie que l'ordre, la pureté minéralogique et une compensation sodique de la charge de surface sont favorables. On peut optimiser le traitement à l'aide de critères cristallographiques. Les kaolins où les défauts sont liés au seul fer structural sont avantageusement traités par sélection pneumatique, qui élimine les illites grossières et les kaolinites fines désordonnées ; en revanche, si les fautes résultent d'interstratifications de feuillets déséquilibrés, un hydrocyclonage en milieu sodique est préférable. Certes, l'identification des défauts est malaisée ; heureusement, les deux types de minerais ont des localisations distinctes.

Récemment, la typologie a été étendue aux qualités céramiques [31]. En sanitaire, on peut identifier les causes de variations de la coulabilité. La teneur en calcium constitue un guide unique de détection des défauts locaux de coulabilité (marqueur de traces de smectites) ; à l'échelle du bassin, on peut identifier les zones « coulables » à l'aide d'un guide typologique : la fraction du fer inaccessible aux complexants. En réfractaire, les études texturales et minéralogiques montrent que la difficile question de l'homogénéité de frittage se règle par la maîtrise du broyage, avant bouletage.

Il est enfin possible de traduire en termes cristallographiques les appellations données aux qualités par les sondeurs, dès les travaux de reconnaissance [31].

3.2.2. La compréhension des mécanismes réactionnels : l'échelle microscopique

La principale question posée dans les composites à fraction minérale concerne la compréhension du lien de cause à effet entre les caractères descriptifs des minéraux et les propriétés des assemblages.

La statistique descriptive permet d'évaluer des systèmes inabordables par l'observation directe, et sur un champ très étendu, puisqu'il va de la répartition régionale des qualités jusqu'aux propriétés post-service d'objets manufacturés ; son intérêt opérationnel est donc indiscutable. Cependant, elle ne renseigne pas sur les mécanismes et fournit des modèles dont la juxtaposition brutale est une mosaïque de contradictions,

car leur validité est imitée au champ exploré. Ainsi, les renforts usuels d'élastomères ont de fortes surfaces spécifiques, mais les kaolins apportent des propriétés mécaniques d'autant plus déplorables qu'ils sont fins ; le fer est néfaste à presque toutes les applications de la kaolinite, mais certains renforcements aux latérites sont très satisfaisants ; les micas initialisent la rupture, mais certains polypropylènes sont renforcés aux micas avec succès... Les disciplines d'application considèrent des phénomènes comportementaux, évalués à l'échelle macroscopique ; leur interprétation se fait à l'aide de mécanismes analysables à l'échelle moléculaire.

Dans l'exemple précédent, le rôle néfaste des micas est simplement dû à leur clivage facile. Mais l'enchaînement liant le nombre de défauts aux propriétés des gommes renforcées est complexe, tandis que sa compréhension nécessite d'explorer les propriétés microscopiques des solides. La chute de cristallinité est associée à la présence de cristallites ultrafins, de faible réactivité superficielle ; les qualités désordonnées posent donc des problèmes de dispersion, d'adhésion et de consommation de réactifs. De même, le rôle particulier du sodium de compensation vient de ce qu'à humidité ambiante, il est moins solvaté que le calcium, et donc moins pénalisant de par sa teneur en eau. Il reste ensuite à comprendre comment la genèse de la kaolinite en induit le chimisme, l'ordre et la forme.

3.3. Valorisation des argiles kaoliniques de Provins en pâtes coulées

Bien qu'elles soient moins différenciées et moins étudiées, les argiles du bassin de Provins ont fait l'objet d'une approche comparable à celle du bassin des Charentes. Il s'agit de dépôts deltaïques du Sparnacien, faiblement différenciés par des émergences et chenalizations multiples.

Les produits de Provins les plus favorables sont blancs, ordonnés, pauvres en smectites, riches en quartz et en micas. Les représentants des faciès lessivés de sommets de couche ou de bordures de chenaux possèdent de bonnes propriétés à la filtration, à l'inverse des qualités riches en interstratifiés gonflants et en agrégats non défloculables. La pré-défloculation subie par les argiles de référence influence plus la texture des tessons que la rhéologie. Les poids des tessons rapportés aux volumes de filtrat, les concentrations critiques, et la densité sur cru croissent avec l'ordre, la teneur en micas et la granularité ; la teneur en eau du tesson et la demande en dispersant varient en sens inverse. La reconnaissance des faciès favorables à un abattage sélectif est aisée, mais l'actuel mode d'exploitation (affermeage glissant) y est inadapté. On peut améliorer les qualités par coupures granulaires, dopage de qualités défavorables, re-

broyage par fractions, prédispersion, adaptation de la formule de défloculation, neutralisation des interstratifiés.

En *vitreous*, la formulation atténue la dépendance entre propriétés d'usage et propriétés intrinsèques des argiles, surtout pour la demande en défloculant et pour la dilatation à la cuisson. Les seuls critères réellement communs étant la demande en carbonate et la résistance mécanique en cru, on peut faire l'économie de ces tests pour l'élaboration de nouvelles formules.

3.4. Étude des causes d'altération des propriétés rhéologiques de kaolins hydrothermaux

Certains kaolins hydrothermaux sont autodéfloculants; cette propriété, très recherchée, se perd au vieillissement. Les prélèvements frais contiennent des sulfures d'origine biologique (majoritaires) et des sulfures automorphes. La quantité de sulfates croît au cours du vieillissement. Le contrôle de ce vieillissement est directement déduit des approches de traitement biologique [11, 12, 65, 71].

La teneur en matière organique diminue au cours du vieillissement, sans modification significative de la répartition des différentes formes. L'ozonation favorise la formation d'acides fulviques, au détriment des acides humiques. La part importante de l'humine révèle des matières organiques chimiquement et biologiquement stables. L'évolution des propriétés des kaolins n'est corrélée à aucune différence significative quant à la matière organique.

Le sulfate est un ion indifférent vis-à-vis de la surface de la kaolinite, tandis que l'adsorption de fer ferreux ou de calcium déplace le point de charge nulle vers les pH basiques. Ces deux effets donnent sur la charge superficielle un résultat semblable à celui du vieillissement. Comme la recherche de microflore révèle des bactéries oxydant le fer et le soufre, on peut limiter l'oxydation biologique en inhibant l'activité bactérienne, ou en passant les sulfures [12, 42]. Des solutions chimiques, comme la précipitation des sulfates par un composé du baryum ou le piégeage des sulfates et du fer dans des jarosites, sont aussi offertes.

Dans l'hypothèse d'une texture floculée héritée du passage en milieu acide, on peut opérer une défloculation sous agitation violente. Dans l'hypothèse où seuls les ions ferreux sont gênants, on peut augmenter le pH pour précipiter le fer sous forme d'hydroxydes. Les solutions microbiologiques et chimiques peuvent être utilisées conjointement.

4. Les matières premières de terres cuites

Par tradition, l'industrie des terres cuites estime la matière première inépuisable et sans valeur. Pour les

tuiles et les briques, le passage progressif des pratiques artisanales à des pratiques industrielles a engendré des augmentations de capacités unitaires et une mécanisation telles, que l'outil de fabrication ne peut plus être spécifique des produits d'entrée; de ce fait, la reconnaissance sensorielle des matières premières, sur qui reposait leur choix et la modulation des procédés, n'est plus applicable. Or, à l'image des métiers de la céramique, cette reconnaissance sensorielle n'a jamais réellement été remplacée. Le problème de fond réside donc dans ce que l'enchaînement de liens entre les caractéristiques des matières premières, l'adaptation du *process*, la maîtrise des propriétés d'usage et la minimalisation des coûts n'est pas correctement apprécié, ce qui engendre de graves dysfonctionnements.

L'industrie des terres cuites est une application à grand volume et pour laquelle l'approche générale de prévision des propriétés est récente, si on exclut les traités généraux de céramique [51, 53]. Mais cette approche est compliquée par deux catégories de paramètres: l'extrême variabilité des matières brutes et la variabilité de la notion d'usage selon les styles architecturaux et le climat. Ainsi la gélivité n'est pas un souci en Afrique tropicale, mais le surfacage antipathogène (champignons) en est un.

On peut fonder une typologie des crus sur trois causes de variations. Deux causes antagonistes différencient les produits riches en kaolinite et en quartz des produits riches en smectites et feldspaths. L'abondance des carbonates est une cause indépendante des deux premières. Bien sûr les propriétés liées aux caractères minéralogiques se retrouvent: la capacité d'échange, la rétention d'eau et certains éléments mineurs sont associés au caractère «richesse en smectites», le titane est associé à la kaolinite; certaines espèces volatiles ou labiles sont associées aux carbonates.

Il existe trois échelles de description de la taille: une échelle macroscopique, décrite par les refus aux grandes tailles, une échelle mésoscopique, décrite par les tailles moyennes des grains, et une échelle microscopique, décrite par la surface spécifique et la microporosité. Les refus aux grandes tailles et les descripteurs microscopiques sont en dépendance quasi normale et sont liés eux-mêmes au caractère «richesse en smectites»; la taille moyenne des grains est indépendante des deux autres descripteurs.

Le retrait au séchage est facile à modéliser: il croît de façon univoque avec le titre en smectites; il décroît donc avec les taux de kaolinite et de feldspaths. On peut, soit doper des produits riches en smectites à l'aide de kaolinite, quartz et feldspaths, soit formuler à basse humidité, à l'aide de dispersants classiques, pour préserver la plasticité.

Le carbone organique variant dans le même sens que les sulfates solubles, on peut supposer une oxydation bactérienne des sulfures. Pour lutter contre les efflorescences sulfatées, des traitements bactériostatiques appuient efficacement les traitements au carbonate de baryum.

La casse au séchage est presque impossible à prévoir à partir des paramètres de caractérisation. Tout au plus, on suggère que, pour les produits qui ne donnent pas une casse totale, celle-ci est d'autant plus grande que les produits sont plus maigres.

À basse température de cuisson (980 °C), la densité grandit quand la teneur en quartz et la taille moyenne des grains augmentent, la porosité augmente avec le taux de kaolinite, le retrait n'est pas le moteur principal de la densification. La densité dépend d'autant moins de la teneur en quartz que la température augmente; la porosité, fortement liée à la présence de carbonates aux températures intermédiaires (1100 et 1040 °C), redevient dépendante du taux de kaolinite à plus haute température. À haute température, le retrait varie à l'inverse de la porosité.

À toutes les températures, la luminance croît avec la teneur en kaolinite. À basse température, les produits issus des qualités à smectites sont plus rouges et plus jaunes, le paramètre de jaune croît avec la teneur en manganèse. Quand la température de cuisson augmente, le paramètre de rouge varie à l'inverse des carbonates, le paramètre de jaune a un comportement incertain. À haute température (1100 °C), le paramètre de rouge varie dans le même sens que l'hématite.

Les propriétés optiques dépendent d'autant plus des paramètres texturaux que la température de cuisson est élevée. Le lien entre paramètres de couleur et point de charge nulle (PCN) induisant probablement ce type de dépendance, on comprend qu'un produit séché à un pH loin du PCN (forte répulsion coulombienne) ne soit pas soumis au même mode d'agrégation qu'un produit séché à un pH voisin du PCN (agrégation sous l'effet des forces de Van der Waals).

Les minéralisateurs naturels comme l'apatite, la fluorine et les tourmalines influencent fortement les propriétés après cuisson, soit parce qu'ils engendrent des vitrifications locales, soit parce qu'ils aident à la formation de silicates calciques hydrolysables, à l'origine d'efflorescences de vieillissement.

À toutes les températures, on peut établir des modèles numériques de propriétés d'usage; leur fidélité baisse à 1100 °C, soit parce que la description ignore les paramètres régissant le comportement à haute température, soit parce que, la vitrification étant plus avancée, les propriétés physiques des matériaux initiaux ont moins d'importance. Globalement, l'élévation de la température de cuisson abaisse la luminance, augmente la résistance en flexion, favorise la

densification, abaisse la porosité et augmente le retrait.

Enfin, l'interprétation des données passant par la reconstitution de l'enchaînement réactionnel conduisant aux produits cuits, la compréhension des mécanismes nécessite, d'une part, un effort analytique sur les réactions lors de la cuisson et, d'autre part, l'analyse texturale détaillée des tessons.

5. Les talcs et chlorites associées

5.1. Valorisation directe des substances talco-chloriteuses

La variabilité des substances au talc résulte principalement du contraste entre les composants majeurs: le talc est blanc et hydrophobe, la chlorite est faiblement colorée et hydrophile. Les spécifications de forme sont modulables par le broyage [43, 84, 85, 92]. Les caractéristiques d'ordre ont une incidence mineure, car la cristallinité varie peu d'un produit à l'autre. L'abrasivité et la coloration sont plus difficiles à maîtriser; la première dépend surtout des traces de quartz et de carbonates et la seconde des traces de minéraux pigmentaires, mais l'état de division et les milieux d'utilisation induisent de fortes nuances. Les contrastes de couleur permettent un abattage sélectif [43]; le souci de séparation est donc secondaire, ce qui ouvre deux voies directes de valorisation: le broyage classification à sec et la micronisation humide.

Le broyage classification pneumatique trie par sections efficaces d'envolement; si la fragmentation est différentielle, cette séparation est minéralogiquement sélective [84, 91]. La majeure partie des produits au talc distribués en Europe sont fabriqués ainsi. Lors d'essais en laboratoire sur certaines qualités d'origine métasomatique [89, 91], les tailles moyennes apparentes du talc et de la chlorite, broyés dans des conditions délaminantes de plus en plus sévères, sont très voisines. Au contraire, aux stades précoces d'un broyage percussif, on peut observer une différence de taille entre le talc et la chlorite; ensuite, les courbes taille-intensité tendent à se rejoindre quand l'intensité de la fragmentation augmente. L'analyse de la forme montre que le broyage percussif modéré engendre des particules de talc plus lamellaires que celles de chlorite. Ce comportement différentiel durant le broyage percussif rend donc possible la séparation talc-chlorite, par sélection pneumatique, à condition d'effectuer un traitement ménagé; si besoin est, les fractions enrichies seront rebroyées pour atteindre la granularité désirée, qui tend actuellement à devenir de plus en plus fine [69].

Ces données expliquent pourquoi la sélection des fractions granulaires intermédiaires issues des essais

en vraie grandeur conduit seule à des fractions enrichies en talc et pourquoi la classification pneumatique sur produits finement broyés n'est pas minéralogiquement sélective.

On s'est surtout intéressé aux aptitudes dans le polypropylène. L'incidence de la finesse et de la forme sur le vieillissement est délicate à apprécier indépendamment des autres causes de variation [13, 83]. Dans le cas de la préparation à sec, le vieillissement ne dépend que de la finesse, il est meilleur pour les qualités grossières, moins pénalisées par le fer d'usure des corps broyants. Les performances en flexion rapide sont d'autant meilleures que le produit est talqueux et fin, tandis que les performances en traction lente sont d'autant meilleures que le produit est talqueux et grossier. La dureté Shore croît avec l'ordre et les traces de nickel octaédrique.

On peut directement valoriser les talcs par micronisation humide. Les broyeurs à circulation forcée de micro-éléments permettent d'atteindre des surfaces spécifiques avoisinant $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'élévation de la concentration solide engendre une augmentation de la finesse, les ions lithium étant des promoteurs de rupture, à l'inverse de la mélamine et du système NaOH + KCl. Le broyage est plus délaminant si la concentration solide est élevée et le milieu plus acide [76]. Selon les conditions de pH, le comportement électrocinétique est gouverné par la précipitation de carbonates ou d'hydroxydes magnésiens. La distribution des pK superficiels du talc, en accord avec le comportement électrocinétique, se modélise sur la base d'un fonctionnement à deux oxydes [56].

La rhéologie des suspensions dépend de la minéralogie, de la morphologie, du médium de dispersion, de la vitesse, de la concentration solide et du vieillissement. Les écoulements sont plastiques, rhéofluidifiants et le plus souvent aetofluidifiants. Les pulpes chloriteuses, toujours plus visqueuses, sont aetoépaississantes en présence de polyacrylates. En suspension, les ions Mg^{2+} donnent au polyacrylate une conformation boule, aux médiocres propriétés dispersantes ; la complexation du magnésium abaisse la viscosité apparente, sans altérer la rigidité. Il n'y a pas de synergie entre les complexants et le polyacrylate. L'efficacité de la dispersion passe par un maximum selon la quantité d'agent dispersant. À fort cisaillement, la viscosité apparente croît avec l'extrait sec, mais dépend peu de la formule de dispersion ; les propriétés de bains d'enduction formulés au talc sont donc modulables par les seules adaptations du choix minéralogique et de la morphologie. Le comportement rigide rhéofluidifiant de certaines compositions peut être valorisé dans les formules d'anti-redéposition des peintures et pour régler les résistances en cru des pâtes céramiques.

Le renforcement du polypropylène à l'aide de fractions obtenues par broyages humides successifs montre que la résistance en flexion est corrélée à la température de déformation sous charge, mais est anticorrélée à la résistance au choc. On peut établir des modèles simples de prédiction des propriétés mécaniques à partir d'un nombre restreint de paramètres descriptifs [58].

5.2. Transformations thermiques

L'analyse des matières au talc ayant subi une calcination ménagée révèle des propriétés texturales très particulières [75, 77, 78] et permet des déductions cristallographiques importantes sur la répartition du fer entre les différents feuilletts [74] ou sur le dosage des espèces minérales [63, 81, 84].

La déshydroxylation du talc est hétérogène. La RMN du ^{29}Si montre que la recristallisation produit deux polymorphes d'enstatite. Des hydroxydes résiduels sont associés à des défauts de recristallisation intraparticulaires, dus à une déshydroxylation incomplète ; ils sont caractérisés par des elongations à 3745 et 3666 cm^{-1} et ne disparaissent que par calcination à 1100°C . Au refroidissement, des fissures de retrait font perdre les propriétés élastiques initiales du talc ; le produit devient fragile.

Les chlorites magnésiennes se déshydroxylent en deux étapes : le feuillet hydroxyde vers 500°C , le feuillet 2:1 vers 750°C . Les produits calcinés entre 500 et 700°C ont une équidistance basale de 28 \AA , soit deux feuilletts de chlorite initiale. Les produits cuits présentent trois classes de micropores, dont les deux plus grossières ont des ouvertures à 6 et 7 \AA . Lors de la déshydroxylation du feuillet 2:1, une phase désordonnée se forme, dont le réseau tétraédrique est intermédiaire entre celui de l'enstatite et celui de la forstérite. La recristallisation en enstatite, forstérite et spinelle se produit en plusieurs étapes ; entre 900 et 950°C se forme du quartz β , l'instabilité de l'association silice-forstérite engendrant la formation d'enstatite à partir de 1000°C . La croissance des cristallites produit des mésopores d'autant plus larges que la température de calcination est élevée. Les variations de statut du fer lors des transformations modifient la couleur.

5.3. La spécificité de la réactivité superficielle des matières au talc

Le talc est un minéral apparemment hydrophobe. Cependant, une fois dégazé, il est hydrophile [56]. À l'état naturel, l'hydrophobie résulte de la fixation de petites molécules donneuses de doublets électroniques sur le site OH des cavités hexagonales. L'importance fondamentale des OH structuraux a été prouvée par différentes techniques d'adsorption et par syn-

thèse d'un matériau où tous les OH sont remplacés par le fluor ; un tel matériau reste hydrophobe après dégazage. L'azote se fixe durablement sur ces sites, l'eau montre aussi une forte affinité pour eux, elle s'y ancre sous forme d'agrégats moléculaires [56, 57, 59].

Pour le talc (au sens strict), l'acquisition de la forme est déterminante, car les faces basales sont macroscopiquement hydrophobes, au contraire des faces latérales [57, 59]. L'augmentation de l'*aspect ratio* augmente donc la proportion de surface hydrophobe, ce qui, du point de vue des applications, revêt une importance capitale. Une autre spécificité des faces basales du talc est de permettre la nucléation des polyoléfines semi-cristallines par épitaxie, face (040) du polypropylène sur la face (001) du talc [44]. La nucléation de la résine sur le talc engendre même des orientations privilégiées, qui résistent au recuit [67]. Cette situation explique l'usage des broyeurs à meules pour produire des qualités lamellaires ; elle explique aussi les précautions prises au broyage primaire pour éviter un endommagement perpendiculaire au plan d'aplatissement.

En ce qui concerne la chlorite (au sens strict), tous les types de faces sont hydrophiles. Cependant, la multiplicité des spéciations de surface complique les effets du broyage, un éventuel déséquilibre structural et le fait que le magnésium du feuillet hydroxyde soit partiellement labile s'ajoutant à cette complexité, ce qui engendre à la fragmentation une augmentation de la capacité d'échange plus grande que celle qu'on pourrait attendre de la seule augmentation de la finesse [85].

6. Les smectites

Les utilisations traditionnelles des smectites sont innombrables [49], mais elles tirent parti de trois propriétés fondamentales et caractéristiques : le pouvoir échangeur de cations, l'aptitude au gonflement et, dans certains cas, l'aptitude à donner des gels.

La typologie structurale des smectites est très solidement établie ; elle repose principalement sur le type d'occupation octaédrique et sur la localisation de la charge [16], des distinctions plus subtiles concernant la répartition des lacunes et celle des cations [28]. Cependant, pour un type donné, il est très rare que des propriétés macroscopiques d'usage aient été reliées aux propriétés cristallochimiques, probablement parce que, pour un même support, les lois de comportement varient beaucoup selon le cation compensateur, le temps et le milieu [5–8, 17, 21, 22, 24, 61]. Récemment, les grandeurs gouvernant les seuils d'arrachement et les viscosités dynamiques de suspensions de montmorillonites ont été reliées pour la première fois à des caractères cristallochimiques [72, 73]. Ces

deux grandeurs, qui sont essentielles dans les applications pour le génie civil et dans les technologies d'épaississement, ne varient pas de façon univoque avec les propriétés électrochimiques de surface, avec la charge ou avec l'organisation micro-texturale des feuillets ; en revanche, elles varient selon une combinaison de la charge et de la répartition des cations octaédriques. Pour une concentration solide donnée, quand la charge est élevée et le fer octaédrique distribué de façon ordonnée, le seuil d'arrachement et la viscosité dynamique sont plus élevés. De façon surprenante, on remarque que les montmorillonites les plus étudiées et les plus utilisées dans le monde (Wyoming) sont aussi les plus atypiques par l'ordre élevé de leurs distributions de cations octaédriques [72, 73].

Les smectites destinées aux applications médicales ou paramédicales sont essentiellement utilisées en galénique pour leurs propriétés rétentrices [62], mais aussi pour leurs propriétés thermomécaniques, depuis que l'épuisement progressif des ressources de proximité oblige les stations thermales à formuler des boues ex situ [38, 39, 93].

Ce dernier point pose quelques difficultés. Il est relativement aisé de maîtriser les questions dites de maturation, car le gonflement macroscopique suit une loi cinétique homogène d'ordre deux [61], quelle que soit la composition ionique de la solution ; elle est donc très facile à modéliser et l'équilibre chimique de la compensation est plus rapide à atteindre que l'équilibre mécanique de l'hydratation. En revanche, les péloïdes sont formulés à des viscosités voisines de 400 poises, ce qui correspond grossièrement à des rapports solide/liquide de 1/3. Compte tenu des propriétés d'échange des montmorillonites, elles peuvent altérer la composition cationique des solutions traitantes. Par ailleurs, la nécessité de maintenir la température aussi longtemps que possible privilégierait l'usage de smectites pures, car la capacité calorifique de l'eau ($4,18 \text{ J g}^{-1}$) est bien plus élevée que celle des argiles sèches ($0,7 \text{ J g}^{-1}$) ou du silt siliceux ($0,3 \text{ J g}^{-1}$). Malheureusement, les péloïdes à base de smectites pures étant impossibles à décoller élégamment de la peau, il est donc nécessaire de formuler la composition minérale des péloïdes [38].

Enfin, les technologies des smectites produisent des sous-produits. S'il est assez facile d'utiliser les fines issues de voies sèches, comme le dépoussiérage des litières pour animaux, les rejets de pélothérapie posent, dans le cas de la correction des sols trop drainants [94, 95], un problème de séchage économiquement insoluble et doivent actuellement être entreposés.

7. Conclusion

Les matières naturelles destinées à devenir des minéraux techniques présentent une grande variabilité

minéralogique et cristalochimique. Même dans les cas où elles sont constituées d'une seule phase, elles peuvent être hétérogènes à toutes les échelles, pour bon nombre de leurs propriétés. Les traitements minéralurgiques permettent certaines opérations de tri, certaines modifications de propriétés superficielles et une certaine maîtrise des caractères morphologiques.

En conjuguant les techniques de caractérisation, il est possible de fonder des classements par propriétés d'usage, qui permettent d'évaluer les possibilités d'emploi des minéraux. Dans certains cas, ces classements coïncident avec des classements stratigraphiques, lithologiques ou simplement géographiques, ce qui en facilite l'exploitation.

Références

- [1] T. Allard, N. Malengreau, J.-P. Muller, Approche spectroscopique de la typologie des kaolins des Charentes, in : Colloque bilan *Valorisation des Ressources Minérales*, ministère de la Recherche et de la Technologie, Paris, 1992, pp. 461–478.
- [2] E. Balan, T. Allard, B. Boizot, G. Morin, J.-P. Muller, Structural Fe³⁺ in kaolinites: new insights from electron paramagnetic resonance spectra fittings at X an Q-band frequencies, *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 605–616.
- [3] E. Balan, Cristalochimie des silicates à la surface de la terre. Évolution de la kaolinite et du zircon dans les sédiments et les sols du bassin amazonien, thèse, LMCP, université Paris-7, 2000, 222 p.
- [4] E. Balan, T. Allard, B. Boizot, G. Morin, J.-P. Muller, Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite, *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 439–445.
- [5] F. Bartoli, R. Phillipy, G. Burtin, Aggregation with small amounts of swelling clays. I. Aggregate stability, *J. Soil Sci.* 39 (1988) 593–616.
- [6] F. Bartoli, E. Paterson, R. Phillipy, J.J. Demai, M. Doirisse, (1988b) Aggregation in soils with small amounts of swelling clays. II. Chemistry and surface properties of Na-resin stable soil aggregates, *J. Soil Sci.* 39 (1988) 617–628.
- [7] A.R. Barzegar, R.S. Murray, G.J. Churchman, P. Rengasamy, The strength of remoulded soils as affected by exchangeable cations and dispersible clay, *Aust. J. Soil Res.* 32 (1994) 185–199.
- [8] I. Berend, J.-M. Cases, M. François, J.-P. Uriot, L. Michot, A. Masion, F. Thomas, Mechanisms of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites. II. The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ exchangeable forms, *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 324–336.
- [9] G. Baudet, M. Morio, Méthodes de valorisation des kaolins, *Rev. Ind. Min. Min.* 3 (1974) 163–185.
- [10] G. Baudet, M. Morio, Séparation par agglomération de rutile fin contenu dans une suspension kaolinique, *Rev. Ind. Min. Min.* 4 (1976) 239–259.
- [11] J. Berthelin, Des bactéries pour extraire des métaux, «L'avenir des biotechnologies», *La Recherche* (numéro spécial) 188 (1987) 720–725.
- [12] N. Bousserhine, Étude de paramètres de la réduction bactérienne du fer et application à la déferrification de minéraux industriels, thèse, université de Nancy, 1995, 329 p.
- [13] T.P. Bragg, M.D. Held, Influence of talc ore and particle size distribution on properties of talc filled polypropylene, in : 32nd Annual Technical Conference SPE, San Francisco, 1974, pp. 147–151.
- [14] G.W. Brindley, K. Robinson, The structure of kaolinite, *Mineral. Mag.* 27 (1946) 242–253.
- [15] G.W. Brindley, M. Nakahira, Further considerations of the crystal structure of kaolinite, *Mineral. Mag.* 31 (1958) 781–786.
- [16] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tome 1, 2^e éd., Masson, Paris, 1982, 183 p.
- [17] V. Calamita, G. Busi, Sulla maturazione del fanghi terapeutici e sui relativi impianti di produzione, *Clinica termale* 25 (1972) 15–25.
- [18] J.-L. Cardini, Un exemple de floculation sélective : élimination des minéraux colorés dans un kaolin à usage papetier, *Rev. Ind. Min. Min.* 4 (1976) 260–267.
- [19] J.-M. Cases, Colloque bilan *Cristalochimie des argiles et applications*, *Bull. Minér.* 105 (1982) 413–581.
- [20] J.-M. Cases, P. Cunin, Y. Grillet, C. Poinsignon, J. Yvon, Methods of analysing morphology of kaolinite: relations between crystallographic and morphological properties, *Clay Miner.* 21 (1986) 55–68.
- [21] J.-M. Cases, I. Berend, G. Besson, M. François, J.-P. Uriot, J.-E. Poirier, Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. I. The sodium exchanged form, *Langmuir* 8 (1992) 2730–2739.
- [22] J.-M. Cases, I. Berend, M. François, J.-P. Uriot, L. Michot, F. Thomas, Mechanisms of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. III. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 8–22.
- [23] J.-M. Cases, F. Villiéras, L. Michot, Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. I. Connaissance des propriétés structurales texturales et superficielles des solides, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila* 331 (2000) 763–773.
- [24] R.I. Ciferri, Fanghi terapeutici e la loro maturazione biologica, in : *Atti XXXVI cong. Ital. Ass. Mes. Talassologia e Terapia Fisica*, Perugia-Chianciano, Vol. II, 1959, pp. 11–18.
- [25] L. Clerc, Broyage ultrafin de carbonates naturels : paramétrisation, modélisation et conséquences physicochimiques, thèse, INP, Grenoble, 1992, 168 p.
- [26] M. Cruz, H. Jacobs, J.-J. Fripiat, The nature of the interlayer bonding in kaolin minerals, in : *Proc. Int. Clay Conf.*, Madrid, 1973, pp. 35–46.
- [27] G. Daumas, M. Stellatelli, E. Delorme, J. Lafosse, La production de kaolins de haute qualité pour les industries céramiques et papetières (charge et couchage) aux kaolins d'Arvor, *Rev. Ind. Min. Min.* (1979) 1–12.
- [28] A. Decarreau, *Matériaux argileux. Structure, propriétés et applications*, SFMC, Paris, 1990, 586 p.
- [29] P.A. Delfosse, Chalk and marble. Comparison of their formation structure, composition, processing and applications in the European market, in : *SME Annual Meeting*, New Orleans, LO, The Society of Mining Engineers of AIME, Vol. 86, 1986, pp. 8–20.
- [30] T. Delineau, J. Yvon, J.-M. Cases, F. Villiéras, Variabilité des kaolins des Charentes, recherche typologique, guides d'application, in : Colloque bilan *Valorisation des Ressources Minérales*, ministère de la Recherche et de la Technologie, Paris, 1992, pp. 413–437.

- [31] T. Delineau, Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes, (France). Analyse typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, thèse, INPL, Nancy, 1994, 627 p.
- [32] T. Delineau, T. Allard, N. Malengreau, J.-P. Muller, J. Yvon, O. Barrès, J.-M. Cases, Apport des spectrométries RPE, infrarouge et optique pour l'étude des statuts du fer ferrique dans les kaolins sédimentaires. Relation avec la couleur et certaines propriétés d'utilisation, *Rev. Ind. Minér. Mines et Carrières* 76 (1994) 232–240.
- [33] J.-F. Delon, M. Vauquelin, J. Yvon, M. François, Utilisation des argiles des Charentes dans l'industrie céramique du bâtiment, *Bull. Minér.* 105 (1982) 557–570.
- [34] J.-F. Delon, J. Yvon, M. Vauquelin, Incorporation des argiles des Charentes dans les pâtes de grès-cérame, *L'Industrie céramique* 769 (1983) 99–111.
- [35] F. Dimanche, A. Rassel, P. Tarte, J. Thorez, The kaolins: mineralogy, deposits, uses, *Miner. Sci. Eng.* 6 (1974) 184–205.
- [36] P. Douillet, J. Nicolas, Les minéraux du kaolin. Historique, réflexions concernant les diverses classifications et nomenclatures. Proposition d'une nomenclature nouvelle, *Bull. Soc. Fr. Céramique* 83 (1969) 87–114.
- [37] P. Ermakoff, Étude des défauts structuraux dans la kaolinite en relation avec la présence de fer, thèse, université d'Orléans, 1993, 107 p.
- [38] T. Ferrand, Contribution à l'étude des propriétés thermiques et d'échange cationique des matériaux argileux utilisés en pélotherapie, thèse, université de Nancy, 1990, 139 p.
- [39] T. Ferrand, J. Yvon, Thermal properties of clay pastes for pelotherapy, *Appl. Clay Sci.* 6 (1991) 21–38.
- [40] C.I. Fialips, Étude expérimentale de la cristallinité et des conditions de formation de la kaolinite, thèse, université de Poitiers, 1999, 254 p.
- [41] C.I. Fialips, S. Petit, A. Decarreau, Influence du pH, du matériau de départ et de la durée de la synthèse sur la cristallinité de la kaolinite, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa* 328 (1999) 515–520.
- [42] I.V. Filippova, R. Filippov, L.O. Houot, Inhibition de l'oxydation bactérienne de la pyrite par un traitement chimique, *Rev. Ind. Minér., Les techniques* 5 (2000) 52–63.
- [43] J.-P. Fortuné, B. Gavoille, J. Thiébaud, P. Moreau, G. Procureur, Le gisement de talc de Trimouns près Luzenac (Ariège), in : 26^e Congrès géologique international, Gisements français, fascicule E 10, 1980, p. 43.
- [44] M. Fujiyama, W. Tetsuo, Crystal orientation in injection molding of talc filled polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 9–20.
- [45] P. Garin, Préparation des argiles kaoliniques par voie sèche, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* 105 (1982) 527–534.
- [46] P. Garin, J. Yvon, Les charges et pigments minéraux, *Sci. géol.* 46 (1993) 267–280.
- [47] R.F. Giese, Interlayer-bonding in kaolinite, dickite and nacrite, *Clays Clay Miner.* 21 (1973) 145–149.
- [48] R.F. Giese, P. Datta, Hydroxyl orientations in kaolinite, dickite and nacrite, *Am. Mineral.* 58 (1973) 471–479.
- [49] R.E. Grim, N. Guven, Bentonites, *Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 255 p.
- [50] J. Ianicelli, New developments in the high extraction magnetic filtration of kaolin clay, in : J. Laskowsky (Ed.), Beneficiation of clay raw material, *Proc. XIIIth Int. Mineral Processing Congress, Warszawa, Vol. 3*, Polish Scientific Publisher, 1979, pp. 280–303.
- [51] C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Septima, Paris, 1980, 657 p.
- [52] T. Kendall (Ed.), *Industrial Clays*, Special review, *Industrial Minerals*, 2nd ed., 1996, 78 p.
- [53] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1975, 1032 p.
- [54] O. Liétard, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallographiques et morphologiques de kaolins, thèse d'État, INPL, Nancy, 1977, 322 p.
- [55] P. Marchadour, Les kaolins du bassin des Charentes. Variations des caractères minéralogiques avec le milieu de dépôt, thèse, École nationale des mines de Paris, Sciences de la terre, 1980, 47 p.
- [56] L. Michot, Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite, thèse, INPL, Nancy, 1990, 285 p.
- [57] L.J. Michot, J. Yvon, J.-M. Cases, J.-L. Zimmermann, R. Baeza, Apparente hydrophobie du talc et affinité de l'azote pour ce minéral, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 310 (1990) 1063–1068.
- [58] L. Michot, F. Villieras, J. Yvon, G. Fourty, Multistage wet grinding of talc. Relation between physico-chemical parameters of the filler and mechanical properties of filled polypropylenes, *Mater. Sci.* 28 (1993) 1856–1866.
- [59] L.J. Michot, F. Villieras, M. François, R. Le Dred, J. Yvon, J.-M. Cases, The structural microscopic hydrophilicity of talc, *Langmuir* 10 (1994) 3695–3773.
- [60] S.J. Monte, G. Sugerma, Nonsilane coupling agents in thermoplastics, in : R.B. Seymour (Ed.), *Additives for Plastics*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1978, p. 66.
- [61] T. Mulder, I. Berend, J. Yvon, J.-P. Tisot, Analyse du gonflement d'un interstratifié irrégulier kaolinite-beidellite. Aspects cinétiques et influence de la compaction initiale et de la salinité, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 315 (1992) 1201–1206.
- [62] G. Novelli, Applicazioni medicale igieniche delle bentoniti, in : F. Veniale (Ed.), *Argille curative*, Gruppo Italiano AIPEA, 1996, pp. 25–44.
- [63] L. Piga, F. Villieras, J. Yvon, Thermogravimetric analysis of a talc mixture, *Thermochim. Acta* 211 (1992) 155–162.
- [64] A. Plançon, C. Zacharie, An expert system for the structural characterization of kaolinites, *Clay Miner.* 25 (1990) 249–260.
- [65] G. Rossi, H.L. Ehrlich, Other bioleaching process, in : H.L. Ehrlich, C.L. Brierley (Eds.), *Microbial Mineral Recover*, McGraw-Hill Inc., New York, 1990, pp. 149–170.
- [66] P. Ruby C, Refait, J.-M.R. Génin, T. Delineau, J. Yvon, Evidence of structural Fe^{II} ions in Font Bouillant kaolinites, a Mössbauer study, *Clay Miner.* 34 (1999) 515–518.
- [67] F. Rybníkář, Orientational memory in filled isotactic polypropylene, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 549–551.
- [68] N. Samudacheata, Étude des hydroxyles de la kaolinite par spectroscopie infrarouge, Thèse, faculté des sciences agronomiques, université catholique de Louvain, Belgique, 1975, 34 p.
- [69] W. Schober, Talc for thermoplastics—future demands, the challenge, *Ind. Miner.* 332 (1995) 47–53.
- [70] H.L. Shergold, Two liquids flotation for the treatment of mineral slimes, *Rev. Ind. Min. Min.* 3 (1976) 1921–2005.
- [71] A.E. Torma, Leaching of metals, in : G. Reed, H.J. Rehm (Eds.), *Biotechnology*, VCH Verlagsgesellschaft, Allemagne, 1988, pp. 368–399.
- [72] D. Vantelon, Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites : répercussions sur les propriétés colloïdales, thèse, INPL, Nancy, 1999, 253 p.
- [73] D. Vantelon, M. Pelletier, L. Michot, O. Barrès, F. Thomas, Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonite.

An infrared study in the OH-bending region, *Clay Miner.* 36 (2001) 369–379.

[74] F. Villiéras, J. Yvon, J.-M. Cases, J.-L. Zimmermann, R. Baeza, Dosage et localisation du fer II dans le talc et la chlorite par analyse spectroscopique des gaz de thermolyse, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 315 (1992) 1201–1206.

[75] F. Villiéras, J. Yvon, M. François, J.-M. Cases, F. Lhote, J.-P. Uriot, Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxyde layer of Mg-chlorite: interactions with water, *Appl. Clay Sci.* 8 (1993) 147–168.

[76] F. Villiéras, S. Montes, J. Yvon, J.-M. Cases, Valorisation directe des talcs pyrénéens, *Rev. Ind. Minér., Les techniques* 75 (1993) 37–40.

[77] F. Villiéras, J. Yvon, J.-M. Cases, F. Lhote, P. de Donato, R. Baeza, Development of microporosity in Mg-chlorite upon heating, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 479–488.

[78] F. Villiéras, J. Yvon, G. Gérard, J.-M. Cases, Multistep porosity development in clinocllore upon heating, in : B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), *Characterization of porous solids IV*, The Royal Society of Chemistry, London, 1997, pp. 588–595.

[79] J. Yvon, J.-M. Cases, P. Garin, O. Liétard, F. Lhote, Utilisation des argiles kaoliniques dans le caoutchouc naturel. Influence de la cristallochimie et des états de surface, in : J. Laskowsky (Ed.), *Beneficiation of clay raw material*, Proc. XIIIth Int. Mineral Processing Congress, Warszawa, Vol. 3, Polish Scientific Publisher, 1979, pp. 280–303.

[80] J. Yvon, J.-M. Cases, O. Liétard, P. Garin, F. Lhote, Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels chargés, *Clay Miner.* 15 (1980) 351–368.

[81] J. Yvon, Dosage des chlorites par l'exothermie à 870 °C. Terme correctif, *Bull. Minér.* 103 (1980) 528–529.

[82] J. Yvon, P. Garin, J.-F. Delon, J.-M. Cases, Valorisation des argiles des Charentes dans le caoutchouc naturel, *Bull. Minér.* 105 (1982) 535–542.

[83] J. Yvon, J.-M. Cases, P. Garin, Incorporation des charges talqueuses dans le polypropylène. Évolution des performances, critères de choix, in : 6^e Conférence européenne des plastiques, Vol. 4, Société de chimie industrielle, Paris, 1982, p. 176.

[84] J. Yvon, Éléments sur les propriétés cristallochimiques, morphologiques et superficielles des minéraux constitutifs des gisements de talc, thèse d'État, INPL, Nancy, 1984, 303 p.

[85] J. Yvon, J.-M. Cases, R. Mercier, J.-F. Delon, Effect of comminution on the cation exchange capacity of talc and chlorite from Trimouns, France, in : L.G. Schultz, H. Van Olphen, F.A. Mumpton (Eds.), *Proc. VIIIth Int. Clay Conf.*, Denver, The Clay Mineral Society, Bloomington, IN, 1987, pp. 257–260.

[86] J. Yvon, E. Papirer, J.-M. Cases, Les charges minérales, des composants à haut contenu technologique, *Rev. Ind. Minér. Mines et Carrières* 7 (1989) 82–87.

[87] J. Yvon, L. Michot, J.-M. Cases, Clays and derived products in polyphazed materials, *Sci. géol.* 89 (1990) 33–42.

[88] J. Yvon, L. Michot, J.E. Cases, J.-M. Poirier, Applications industrielles des argiles : un pragmatisme quotidien pour des technologies d'avant garde, in : A. Decarreau (Ed.), *Matériaux argileux, structure propriétés et applications*, SFMC, GFA Paris, 1990, pp. 493–510, Partie V, chap. 1.

[89] J. Yvon, P. Marion, L. Michot, F. Villiéras, F.E. Wagner, J. Friedl, Development of mineralogy applications in mineral processing, *Eur. J. Mineral.* 3 (1991) 667–676.

[90] J. Yvon, F. Villiéras, L. Michot, J.-M. Cases, Les minéraux industriels dans les matériaux composites, principes de sélection et d'élaboration, *Chron. Rech. Min.* 506 (1992) 37–45.

[91] J. Yvon, L. Michot, F. Villiéras, J.-M. Cases, Differential dry grinding of talc and chlorite, consequence for air classification separation, in : *Actes Eurofillers'95*, 1995, pp. 13–16.

[92] J. Yvon, J.-F. Delon, V. Perrotel, L. Menez, L. Bonnard, L. Miglioretti, Fragmentation, maîtrise de la taille et de la forme dans l'industrie des charges minérales. Broyage, *Rev. Ind. Miner. Les Techniques III–IV* (1996) 39–148.

[93] J. Yvon, T. Ferrand, Préparation ex situ de peloïdes, propriétés thermiques, mécaniques et d'échange, in : F. Veniale (Ed.), *Argille Curative*, Gruppo Italiano AIPEA, 1996, pp. 67–74.

[94] J. Yvon, J.-P. Jacquinet, O. Barrès, J.-F. Delon, Use of industrial minerals wastes for soil management, in : I. Gaballah, J. Hager, R. Solazabal (Eds.), *Proc. Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technologies, REWAS'99*, TMS fall meeting, San Sebastian, Spain, Vol. III, 1999, pp. 2583–2592.

[95] J. Yvon, J.-P. Jacquinet, O. Barrès, J.-F. Delon, Utilisation de fines résiduaire dans la conception et la correction des sols, *Rev. Soc. Ind. Minér., Les Techniques II* (1999) 78–86.