

# Fiches détaillées

## Sépiolite & palygorskite<sup>1</sup>

Michel Rautureau

Maître de Conférence, Université d'Orléans

Ces minéraux sont des silicates, ils appartiennent au groupe des phyllosilicates hydratés fibreux. Leur morphologie et les dimensions des particules ne sont clairement révélées que par la microscopie électronique (exceptions faites de quelques raretés minéralogiques dont la longueur des fibres est très grande comme la sépiolite d'Ampandrandava à Madagascar). Leurs structures cristallines sont très particulières et justifient la plupart de leurs emplois.

Leurs propriétés physicochimiques, en particulier de sorption, sont très importantes.

Une revue très complète des connaissances actuelles sur ces deux minéraux est présentée par Galán et Singer (2011).

### Nomenclature

La sépiolite est universellement connue. En réalité le nom de ce minéral est assez récent (Glocker, 1847). Dans la pratique on trouve de nombreux noms d'usages liés aux gisements ou à l'aspect, le plus connu est "écume de mer ou meerschaum" (qui flotte sur l'eau, nom donné par Werner en 1789) ; leur emploi doit être évité.

Le comité de nomenclature de l'association internationale de minéralogie ne retient que le nom de sépiolite (Guggenheim, 2006).

Le nom de "palygorskite" a été retenu par le comité de nomenclature. Il remplace le nom également très commun d'*attapulgite* qui ne doit plus être employé.

Ces minéraux portent souvent des noms locaux liés à leurs aspects ou à leurs utilisations, par exemple la "terre de Sommières pour une localité située dans le département du Gard en France ou encore le cuir de montagne pour un aspect particulier".

### Caractères cristallographiques

Pour comprendre la singularité de ces deux minéraux, il est nécessaire de bien connaître le schéma structural général des phyllosilicates en feuillets plus communément connus comme "argiles", ce schéma structural général se trouve dans la fiche "argiles".

Dans la famille des phyllosilicates, sépiolites et palygorskites ont une organisation très particulière des atomes (sous formes d'ions puisque ce sont des minéraux) : on les décrit comme **phyllosilicates fibreux à pseudo-feuillets**. Contrairement aux phyllosilicates *stricto sensu*, sépiolite et palygorskite présentent une organisation cristalline à trois dimensions comprenant des canaux, à ce titre leurs propriétés ont pu être considérées comme zéolithiques. Il est nécessaire de présenter la structure cristalline (organisation des ions) afin de permettre la compréhension de leurs applications.

Composition chimique :

#### 1. Sépiolite : $\{(Si_{12})^IV [Mg_8]^VI O_{30} (OH)_4 (OH H^+)_4 8(OH_2)_2\}$

La structure cristalline a été étudiée par Brauner et Preisinger (référence ci-dessous).

C'est un phyllosilicate magnésien. Toutefois quelques variétés existent.

Sa structure est typiquement tri-octaédrique.

Il est nécessaire d'associer un schéma à cette formule pour préciser la disposition très particulière des ions dans l'espace. Les canaux internes ont une dimension voisine de 0,37 x 1,06 nm.

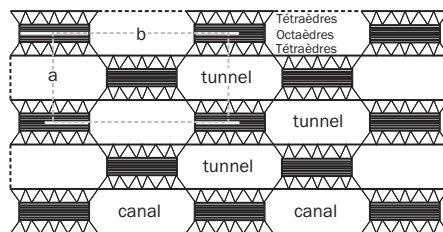


Schéma de la section perpendiculaire à l'axe d'une fibre de sépiolite montrant les éléments de feuillets et les canaux, répartis en quinconce.

Pour la palygorskite, la largeur des éléments de feuillets est plus faible mais le schéma reste similaire. [Dessin extrait de *Les argiles*, édition Sim]

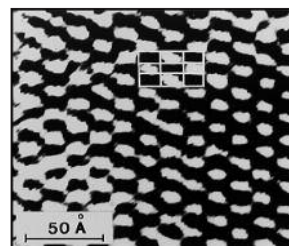
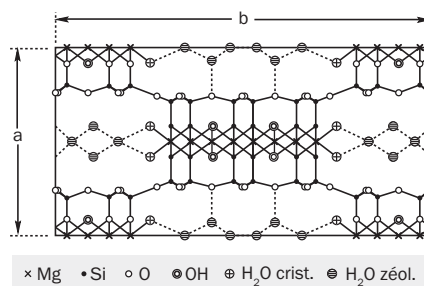


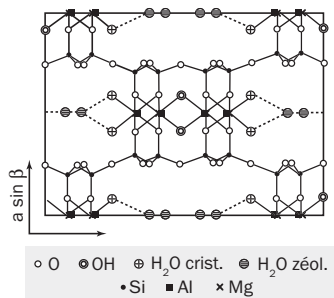
Image en microscopie électronique apportant la preuve visuelle de l'existence des canaux dans la sépiolite. [Crédit M. Rautureau, thèse, 1974]



Sépiolite d'Eski Cheir, Turquie. Les microfibrilles de petites longueurs sont bien mises en évidence. [crédit M. Rautureau & A. Yucel, Journal de Microsc. & Spect. Elect., 1, 1976, 405-414]



Sépiolite : schéma structural d'après Brauner & Preisinger (1956), Rautureau (1974)



Palygorskite. Schéma structural [d'après Bradley, 1955]

## 2. Palygorskite : $(\text{Si, Al})_8^{\text{IV}} (\text{Mg, Al, Fe}^{3+})_5^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH H}^+)_4, 4(\text{OH}_2)_2$

Cette formule reflète un caractère partiellement dioctaédrique. Les canaux internes ont une dimension voisine de 0,37 x 6,4 nm.

La structure cristalline a été étudiée par Bradley (référence ci-dessous).

On peut comparer au schéma de la sépiolite donné ci-dessus.

Outre leurs compositions chimiques distinctes, la différence importante entre sépiolite et palygorskite réside dans la "largeur des éléments de feuillets". Ces éléments comportent en largeur deux entités hexagonales (communément nommées cavités hexagonales) pour la sépiolite et sont réduits à la largeur minimale d'une seule entité hexagonale pour la palygorskite. Nous en donnons les schémas limités à une maille cristalline ci-dessus, malgré le caractère spécialisé de cette information qui reste essentielle pour la compréhension des propriétés.

La singularité de ces minéraux (construits à partir d'éléments de feuillets associés les uns aux autres par un oxygène apical commun à deux tétraèdres) est d'avoir un développement tridimensionnel alors que les phyllosilicates lamellaires ne présentent pas ce caractère. La sépiolite et la palygorskite ne peuvent donc pas être "gonflants" comme les phyllosilicates lamellaires bien qu'ils permettent d'obtenir des gels très utiles à l'industrie.

Ces minéraux présentent de nombreux sites actifs près particuliers de type silanols (Si-O-Si) situés à la périphérie des fibres et de type hydroxyles de magnésium (Mg(OH)<sub>2</sub>) situés de part et d'autre de chacun des canaux et des tunnels limités par les éléments de feuillets. Ces sites permettent le développement de techniques de greffage permettant une polymérisation qui ouvre la voie à des applications variées et très prometteuse.

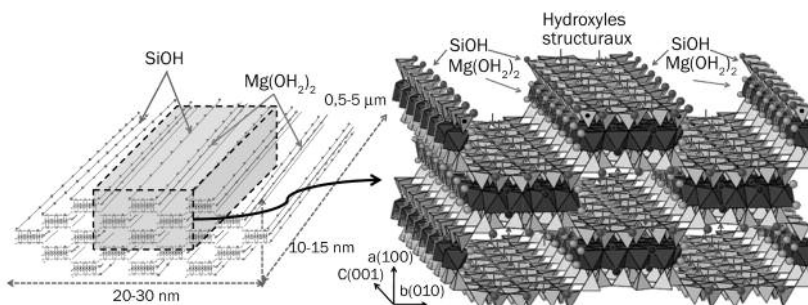


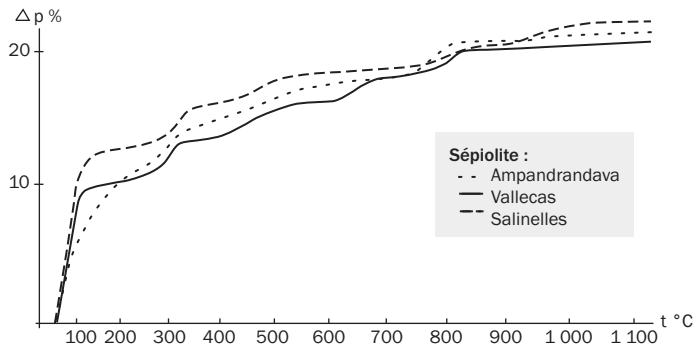
Schéma structural de la sépiolite avec la mise en évidence des différents sites actifs [Crédit : Volle, thèse, 2011]

À l'état naturel, les canaux contiennent de l'eau liée aux parois, nommée eau zéolithique. Cette eau est facilement éliminée par élévation de température (au total 12 % qui sont totalement éliminés à 200 °C) ; les liaisons faibles laissées libres par ce départ permettent à d'autres molécules de s'insérer dans les canaux. Des exemples connus sont la coloration de la sépiolite par l'indigo (bleu des Mayas, actualisé par Volle en 2011) ou par un carotène (couleur rose de la quincyite).

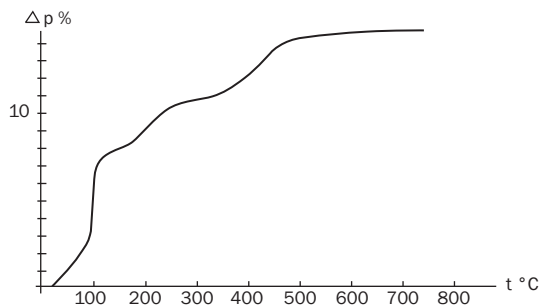
Pour la sépiolite, l'augmentation de la température conduit à un phénomène de basculement des éléments de feuillets par départ de l'eau située sur les bordures des éléments de feuillets (entre 200 et 550 °C). Cette étape partiellement réversible doit permettre des applications nouvelles. Au-dessus de 550 °C, la structure évolue vers celle de l'enstatite SiO<sub>3</sub>Mg, composé stable de haute température utilisé en céramique.

La sépiolite est en général magnésienne donc trioctaédrique. Elle a une capacité de sorption particulière essentiellement due aux bordures des éléments de feuillets. Il faut distinguer les canaux internes, récemment appelés « tunnels » qui peuvent accepter des molécules et les retenir dans un espace à trois dimensions et les canaux superficiels des fibres qui ont une ouverture sur l'extérieur. Tous deux participent à des mécanismes de sorption très différents. L'existence des canaux superficiels justifie la formation des gels de sépiolite mais aussi de palygorskite, très utilisés par l'industrie pétrolière pour les forages en conditions difficiles de température, pression et salinité.

La palygorskite est partiellement dioctaédrique ce qui lui confère une activité supplémentaire des faces des éléments de feuillets qui influent sur ses applications.



Courbes d'analyse thermogravimétrique des sépiolites d'Ampandranava (I), de Vallecás (II) et de Salinellas (III). [d'après schéma dans Clay Minerals, 1977, 12, 309-318]



Courbe d'analyse thermogravimétrique de la palygorskite de Nianing (Sénégal) [d'après schéma dans C. R. Acad. Sciences, Paris, 1975, 281, série D, 1071-1074, M. Rautureau et al.]

**Capacité d'échange :** cette notion bien connue et maîtrisée chez les argiles en feuillets prend avec la sépiolite et la palygorskite une forme un peu différente. Les faces internes des canaux sont peu accessibles et la structure tridimensionnelle interdit le gonflement. On est donc limité pour l'essentiel à la capacité de fixation sur les faces des bords de feuillets émergents à la périphérie des fibres. Cette capacité d'échange est faible et de 20 à 30 milliéquivalent grammes pour 100g de minéral

**Surface spécifique :** cette notion est très importante et pour ces deux minéraux le rapport des surfaces des bords de feuillets à celles de leurs faces est voisin de 1/3 pour la sépiolite et de 1/2 pour la palygorskite. Pour la sépiolite la surface interne mesurée par BET est voisine de 300 m<sup>2</sup>/g et la surface externe de 2 à 300 m<sup>2</sup>/g (elle dépend de la finesse des fibres). Pour la palygorskite la surface externe est voisine de 150 m<sup>2</sup>/g.

## Gisements

D'un point de vue minéralogique on rencontre une grande variété de gisements. La plupart n'ayant pas d'intérêt industriel du fait de leur trop faible puissance. Ils ont néanmoins un intérêt pour orienter des recherches géologiques, par exemple pour la recherche du pétrole ou du gaz naturel. Ces minéraux sont stables dans leur milieu de formation mais sont très sensibles par exemple à une variation de pH, en milieu acide ils subissent une attaque qui libère les ions de la couche octaédrique centrale des éléments de feuillets, laissant en place une silice à morphologie fibreuse. On trouvera dans Millot, 1964, une vue d'ensemble des conditions de gisement et d'évolution. Ces connaissances sont mises à jour dans l'ouvrage de Galán, 2011.

Pour les gisements de tailles industrielles, la plupart sont des exploitations aériennes (Vallecás) et quelques-uns en exploitations souterraines (Salinellas).

On distingue trois types de gisements : sédimentaires (bassins lacustres salins), d'altération et hydrothermaux.

## Variétés

Une différence existe entre ces deux minéraux. L'occupation des sites de la couche octaédrique est totale avec des ions divalents (ici c'est le Mg<sup>2+</sup> qui est considéré) mais peut être perturbée par la présence d'ions trivalents (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>...). Quelques substitutions peuvent également exister.

**Sépiolite :** la composition est très stable du fait de sa composition tri-octaédrique. Les substitutions octaédriques conduisent à de véritables variétés minéralogiques (par exemple la loughlinite où deux magnésium de bordure de rubans sont remplacés par du sodium).

**Palygorskite :** les possibilités de substitutions partielles par des ions trivalents sont nombreuses et particulièrement dans la couche octaédrique. Son caractère partiellement di-octaédrique ne permet pas de définir de véritables variétés mais plutôt une série avec un rapport Mg/R<sup>3+</sup> allant de 1/3 à 3/1. Ce déséquilibre agit sur les propriétés de sorption et sur la stabilité du minéral.

## Traitements

Ces minéraux sont en général compacts à leur sortie de carrière. Les applications exigent souvent l'emploi d'une poudre donc un traitement. Les traitements habituels aux argiles permettent de réaliser cette opération par micronisation par voie sèche ou par voie humide.

Certains gisements sont composites (sépiolite / smectite par exemple), la séparation des phases minérales argileuses est alors très complexe voire impossible. Pour cette raison, il est souhaitable de réserver les gisements les plus purs à des applications spécifiques par exemple techniques ou médicales.

Une remarque importante concerne le caractère cristallisé très fragile de ces minéraux, une cyclonisation, un traitement aux ultrasons ou un broyage trop vif parviennent à rendre le matériau amorphe, excluant ainsi les propriétés basées sur l'aspect cristallin.

Le traitement de ces matériaux doit être réalisé dans la plus stricte observance des règles de manipulation des microfibrilles et des normes sanitaires. Toutefois, ces minéraux dont les fibres sont de faibles dimensions ont été classés à un faible niveau de dangerosité (Galán, p. 314).

## Transport et conditionnement

Le transport sous forme de blocs compacts ne pose pas de difficulté particulière, s'agissant de microfibrilles, il est important d'utiliser des conditionnements bien étanches pour le transport sous forme poudreuse.

La forte capacité de fixation de l'eau peut imposer des précautions d'étanchéité des conditionnements si le matériau doit être livré sec.

Pour une préparation et un transport sous forme pâteuse, la stabilité est bonne en milieu salin mais un milieu acide est préjudiciable et provoque une attaque du minéral.

## Normes sanitaires

La texture fibreuse de ces deux minéraux conduit à appliquer une règle de précaution d'emploi lorsqu'il y a un risque de diffusion sous formes de poussières atmosphériques inhalables ou d'ingestion alimentaire.

Le caractère microfibreux de ces minéraux impose une prudence de manipulation afin d'éviter leur diffusion. Cette précaution est à rapprocher mais à une moindre échelle de la toxicité bien connue du chrysotile utilisé dans la fabrication de l'amiante, sans qu'il soit actuellement démontré une similitude de toxicité.

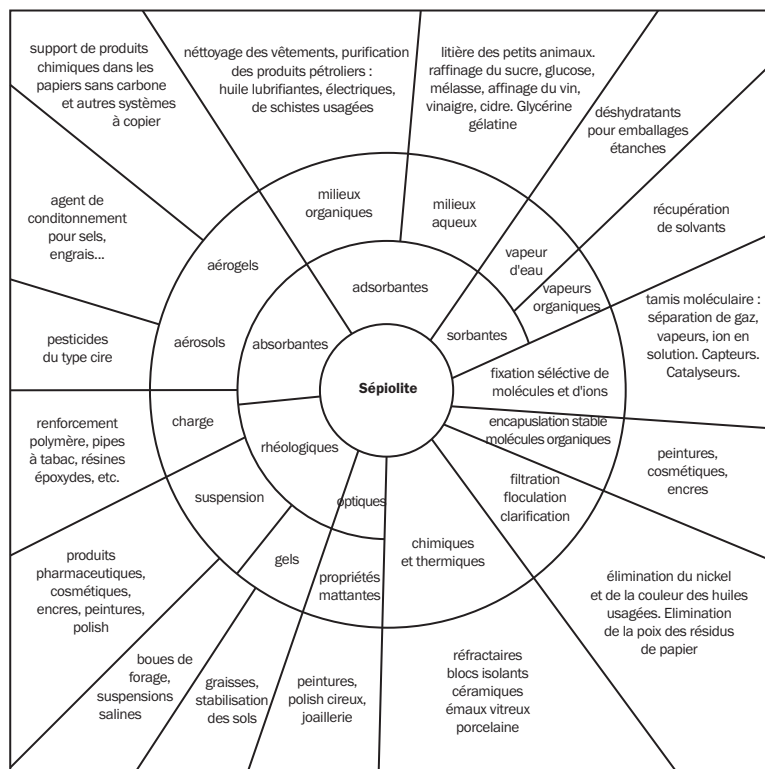


Tableau mise à jour des principales utilisations des sépiolites dans le domaine industriel, par Robertson en 1957, actualisée en 1972 par M. Rautureau

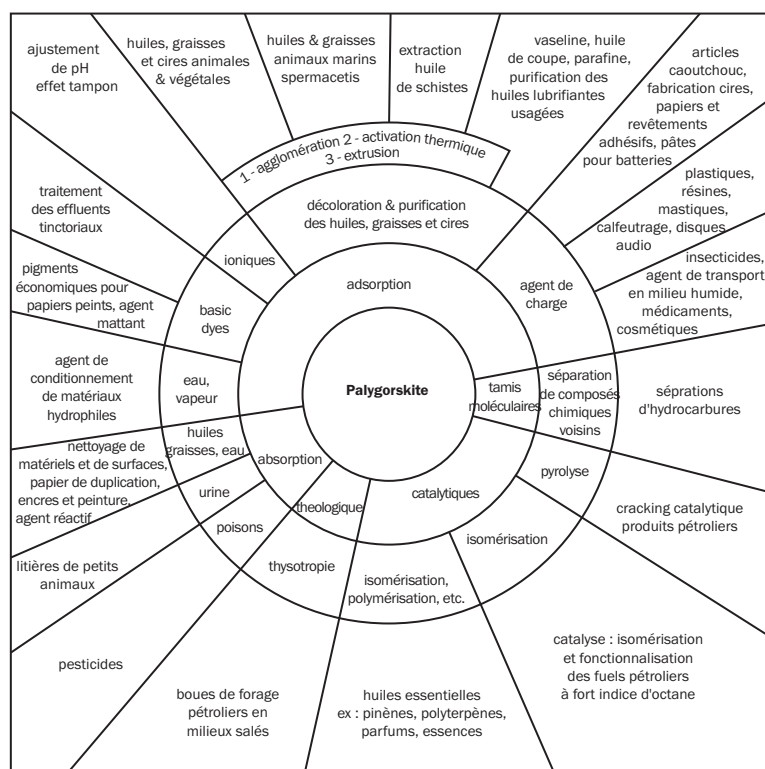


Tableau des utilisations de la palygorskite, adapté d'après RHS Robertson 1957, non réactualisé

## Utilisations

Nous nous appuyons sur l'excellente synthèse réalisée par RHS Robertson, ces deux tableaux montrent clairement le vaste domaine d'emploi. Néanmoins il faut signaler que ces réserves sont loin d'être inépuisables et que certaines utilisations pourraient être revues, particulièrement celles qui utilisent les gisements les plus purs.

On estime aux environs de 850 000 tonnes la production annuelle de sépiolite ; il faut y ajouter la production de palygorskite voisine de 1 300 000 tonnes.

## Les sépiolites et palygorskites françaises

Pour la sépiolite, le principal gisement est celui de Salinelles près de Sommières qui a été exploité jusqu'en 1980 en galeries souterraines (Oligocène supérieur). Plus connue sous le nom de "Terre de Sommières" utilisée comme dégraissant (terre à foulon), décolorant, épurateur et pour les boues de forage.

On exploite la palygorskite à Mormoiron.

Les bassins lacustres présentent de nombreuses palygorskites et sépiolites. Un premier bilan a été donné par Millot (1964) et largement complété depuis par les géologues (Galán).

## Les principales ressources mondiales

Nous ne citons que les plus importants gisements exploités mais de nombreux gisements existent, mis en évidence par les géologues ils montrent une répartition assez homogène et de nombreux sites sont des mélanges ou ont une trop faible puissance.

### Sépiolite : plus pure, moins commune

Le gisement espagnol de sépiolite de Vallecas près de Madrid est exploité par la société Tolsa, est mondialement le plus important.

Sépiolite d'Eski Cheir (Turquie), Amargosa (USA, Nevada), El Bur (Somalie)...

### Palygorskite : plus diversifiée et plus courante

Palygorskite de Torrejon el Rubio, de Bercimuel et de Caceres (Espagne)

Palygorskite du Sénégal à Allou Kagne, Sébikotane, Mbodiene, Nianing, Warang

Palygorskite d'Algérie à El Ghoufi et El Amba

Palygorskite chinoise de Xuyi

Gisement d'Attapulugus Quincy en Géorgie aux Etats-Unis (origine du second nom de ce minéral qui ne doit plus être utilisé), le plus gros gisement connu.

## Références bibliographiques

- BRADLEY W.F., 1940, Amer. Min., 25, The structural scheme of attapulgite, 405-410
- BRAUNER K., PREISINGER A. Stuktur und Entstehung des Sepioliths. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 1956, 6, 120-140
- CAILLERE S., HENIN S. et RAUTUREAU M. 1982. Minéralogie des argiles, 2 tomes, Masson, Paris
- CARRETERO I., POZO M. 2007. Mineralogía aplicada – salud y medio ambiente, ed. Thomson, Madrid
- GALÁN E. and SINGER A. 2011. Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, coll. development in clay Science, 3, Elsevier
- GUGGENHEIM S. *et al.*, 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of AIPEA for 2006, Clays Minerals, 41 : 863-877
- Handbook of clay science, 2006. Editors Bergaya F. *et al.*, coll. developments in clay science, 1, Elsevier, Paris
- MILLOT G., 1964. Géologie des argiles, Masson, Paris
- RAUTUREAU M., CAILLERE S. et HENIN S., 2004. Les argiles, éd. Société de l'industrie minérale, Paris
- RAUTUREAU M., 1974. Analyse structural de la sépiolite par microdiffraction électronique, relations avec les propriétés physicochimiques. Thèse, Université d'Orléans
- ROBERTSON R.H.S., Mineral use guide, Cleaver-Hume Press, London, 1960
- TRAUTH N., 1974. Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire : Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelles France Jebel Ghassoul Maroc Sciences géologiques. Thèse, université de Strasbourg, Mémoire géologique n° 49
- VOLLE N., 2011. Nano-hybrides élastomères à propriétés contrôlées par fonctionnalisation spécifique d'une argile de type sépiolite : renfort et couleur. Thèse, Université de Nice-Sophia Antipolis

## Remerciements

L'auteur remercie Nicolas Volle ( Université de Nice-Sophia Antipolis) pour sa participation à la rédaction de cette fiche.