



Ministère de l'Industrie,
de la Poste et des
Télécommunications

Mémento roches et minéraux industriels

Zéolites naturelles

décembre 1995
R 38759



BRGM

L'ENTREPRISE AU SERVICE DE LA TERRE

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

95 - G - 185



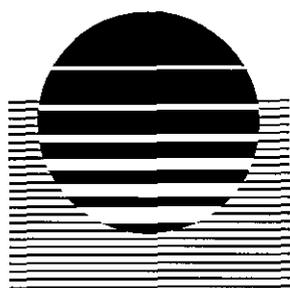
Ministère de l'Industrie,
de la Poste et des
Télécommunications

Mémento roches et minéraux industriels

Zéolites naturelles

Ph. Rocher

décembre 1995
R 38759



BRGM

L'ENTREPRISE AU SERVICE DE LA TERRE

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

95 - G - 185

BRGM
SERVICE MINIER NATIONAL
Département Procédés et Analyse

BP 6009 - 45060 ORLEANS Cedex 02 - France - Tél.: (33) 38 64 34 34

Mots clés : Zéolites naturelles, Définitions, Géologie et gisements, Propriétés physiques et chimiques, Secteurs d'utilisation, Economie et marché, Produits de substitution.

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

ROCHER Ph. (1995) - Mémento roches et minéraux industriels. Zéolites naturelles. Rapport BRGM R 38759, 72 p., 4 fig., 10 tabl.

© BRGM, 1996 : ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

RÉSUMÉ

Les zéolites constituent une importante famille de minéraux aluminosilicatés et hydratés, de type tectosilicates, contenant des éléments alcalins et alcalino-terreux. Compte tenu de leur abondance dans la nature et de leurs propriétés physiques et chimiques, seules six espèces minérales présentent un réel intérêt économique : la chabazite, la clinoptilolite, l'érieronite, la heulandite, la mordénite et la phillipsite.

Les zéolites naturelles dites "sédimentaires" se forment dans des contextes géologiques et dans des conditions physico-chimiques variés, le plus souvent par altération du verre volcanique contenu dans les roches pyroclastiques et volcanosédimentaires.

On reconnaît six principaux types de gisements. Ceux qui ont la plus grande importance au niveau économique sont de types "système hydrologique fermé", "système hydrologique ouvert" et "sédimentaire marin".

Dans la majorité des cas, les matériaux dont les teneurs en zéolites excèdent 70 % font l'objet d'un traitement simple (concassage, broyage, séchage, tamisage).

Les principales propriétés des zéolites, qui sont l'échange cationique et l'adsorption (tamis moléculaire) découlent des caractéristiques de leur structure cristalline et de leur composition chimique.

Les matériaux zéolitiques sont employés principalement dans les secteurs du bâtiment (pierres dimensionnelles et additifs pouzzolaniques pour ciments), de l'agriculture et de l'élevage, et de la protection de l'environnement.

La production mondiale, hors secteur du bâtiment, qui semble avoisiner 1 Mt/an, est dominée par Cuba, le Japon, la Corée du Sud, la Russie, la Chine et les Etats-Unis.

La France ne produit pas de zéolites naturelles, qui sont importées de Cuba, des Etats-Unis, de Hongrie, d'Italie et de Turquie. La consommation française, en 1994 et 1995, s'élevait à environ 7 500 t/an et concernait essentiellement le secteur de l'élevage (alimentation, litières).

A l'échelle mondiale, la consommation de zéolites naturelles devrait connaître, à court terme, une croissance lente et régulière, et, à plus longue échéance, les secteurs de l'agriculture et de l'élevage, de la protection de l'environnement et de l'énergie devraient enregistrer le plus fort développement.

Cette étude a été réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM, financées par le ministère de l'Industrie, de la Poste et des Télécommunications.

TABLE DES MATIÈRES

1. DÉFINITIONS	9
2. GÉOLOGIE ET GISEMENTS.....	13
2.1. Conditions de genèse et types de gisements	13
2.2. Méthodes de prospection des gisements et de caractérisation des matériaux	24
2.3. Critères d'exploitabilité des gisements et de sélection des matériaux	27
2.4. Modes d'exploitation des gisements et de traitement des matériaux	28
3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES	31
4. SECTEURS D'UTILISATION ET SPÉCIFICATIONS INDUSTRIELLES	37
4.1. Généralités	37
4.2. Bâtiment	40
4.3. Agriculture	41
4.4. Protection de l'environnement	44
4.5. Séparation des gaz.....	47
4.6. Machines thermiques	47
4.7. Autres secteurs d'utilisation	48
4.7.1. Dessiccateurs et produits absorbants et désodorisants	48
4.7.2. Charges minérales	49
4.7.3. Catalyse et raffinage du pétrole.....	49
4.7.4. Médecine	49

5. ÉCONOMIE ET MARCHÉ	51
5.1. Généralités	51
5.2. Production mondiale	54
5.3. Consommation française	62
5.4. Prix	62
6. PRODUITS DE SUBSTITUTION	65
7. BIBLIOGRAPHIE	69
7.1. Références citées dans le présent document	69
7.2. Ouvrages spécialisés de référence	71

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Structure d'une zéolite : exemple d'une cage tétraédrique de type sodalite..	10
Figure 2 - Abondance relative de l'analcime et des autres zéolites en fonction de l'âge des tufs siliceux déposés aux USA dans des lacs salés et alcalins..	16
Figure 3 - Carte de répartition des faciès diagénétiques caractérisant les niveaux de tufs volcaniques dans la région de Tecopa en Californie	17
Figure 4 - Coupe lithostratigraphique synthétique du bassin lacustre de Zlatokop (Serbie) et position du niveau à clinoptilolite exploité.....	18

LISTE DES TABLEAUX

Tabl. 1 - Principales caractéristiques des différents types de gisements de zéolites naturelles.....	21
Tabl. 2 - Classification génétique des gisements de zéolites du point de vue de leur intérêt économique.....	23
Tabl. 3 - Principales propriétés physiques et chimiques des zéolites naturelles utilisées industriellement	34
Tabl. 4 - Propriétés physiques et chimiques de quelques produits zéolitiques commercialisés en France.....	35
Tabl. 5 - Caractéristiques des produits zéolitiques à déterminer en fonction des secteurs d'utilisation	39
Tabl. 6 - Principales productions nationales, connues ou estimées, de zéolites naturelles, hors secteur du bâtiment.....	56
Tabl. 7 - Principaux gisements de zéolites naturelles exploités dans le monde	58
Tabl. 8 - Prix de quelques produits zéolitiques vendus en France en 1995.....	64
Tabl. 9 - Propriétés comparées des zéolites naturelles et synthétiques	66
Tabl. 10 - Principaux produits concurrents des zéolites naturelles par secteur d'utilisation et/ou fonction	68

1. DÉFINITIONS

Les zéolites sont des minéraux aluminosilicatés et hydratés de type tectosilicates, contenant des éléments alcalins et alcalino-terreux, qui constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent zéolites ont été synthétisées à ce jour.

Un cristal de zéolite est composé d'une charpente tridimensionnelle de tétraèdres (Si, Al) O₄. Les atomes d'oxygène occupent les sommets des tétraèdres et sont fortement liés à un atome de silicium ou d'aluminium présent au centre des tétraèdres. Ces atomes centraux sont reliés à leurs homologues des quatre cages voisines par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène qui est donc commun à deux tétraèdres. Un tel arrangement atomique induit la présence de deux types d'espaces dans la structure, les pores et les canaux, dont le diamètre, qui est légèrement supérieur pour les premiers par rapport aux seconds, varie communément de 3 à 8 Å (fig. 1).

Deux atomes d'aluminium ne pouvant jamais être liés entre eux par un même atome d'oxygène, le nombre d'atomes d'aluminium est toujours inférieur ou égal au nombre d'atomes de silicium dans une maille cristalline. Une zéolite peut être caractérisée par le rapport Si/Al dans sa charpente, ou par sa maille cristalline, c'est-à-dire le plus petit groupe d'atomes déterminant toutes les propriétés chimiques et physiques du cristal.

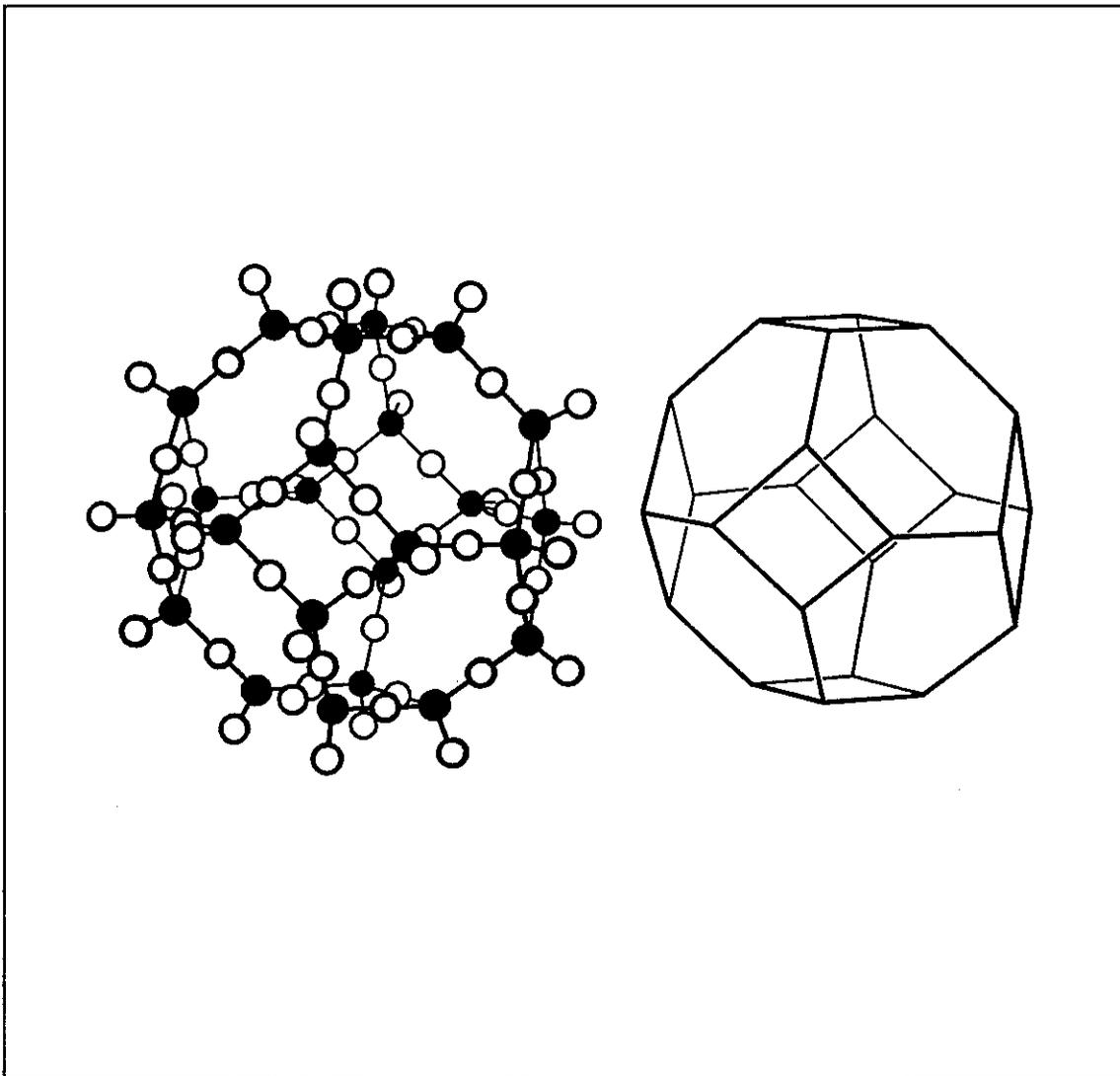
La présence des atomes d'aluminium, qui ne peuvent accepter que l'électron donné par trois atomes d'oxygène, induit une charge électrique négative. La neutralité électrique est atteinte grâce à l'incorporation, dans les cavités, de cations appartenant aux groupes des métaux alcalins et alcalino-terreux. Il s'agit principalement du sodium, du potassium, du calcium et du magnésium, accessoirement du strontium et du baryum.

Ces cations compensateurs de charge qui occupent, avec les molécules d'eau, les pores et les canaux, jouent un rôle majeur dans les propriétés des zéolites.

Plusieurs nomenclatures des zéolites ont été proposées, qui se réfèrent soit à l'habitus cristallin, soit à la structure (mode d'assemblage des tétraèdres) ou soit à leurs propriétés de sorption des molécules et éléments (dimensions des canaux).

Les minéraux zéolitiques peuvent être très différents les uns des autres du point de vue de leur composition chimique et plusieurs espèces peuvent avoir des compositions chimiques presque identiques.

Les zéolites ont été découvertes et reconnues comme une nouvelle famille minérale par le baron Axel Cronstedt, minéralogiste suédois, en 1756, qui constata que certains minéraux (la stilbite en l'occurrence) faisaient ébullition quand on les chauffait. D'où le terme "zéolite", du grec *zein*, bouillir, et *lithos*, pierre.



Cercles pleins : atomes de silicium ou d'aluminium.
Cercles vides : atomes d'oxygène.

Fig. 1 - Structure d'une zéolite : exemple d'une cage tétraédrique de type sodalite.

Du fait de leur abondance dans la nature d'une part, et de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables d'autre part, seules six espèces de zéolites présentent un réel intérêt économique (et sont de ce fait traitées dans le présent document) : **la chabazite, la clinoptilolite et la heulandite (groupe de la heulandite), l'érionite, la mordénite et la phillipsite.**

L'analcite, qui est l'une des zéolites les plus communes dans la nature, présente, de par ses caractéristiques physico-chimiques, un intérêt nettement moindre par rapport aux espèces précédemment citées. Cependant, on connaît quelques exemples de valorisation de l'analcite, notamment pour la fabrication de ciments.

La ferriérite et la laumontite peuvent aussi trouver des applications, mais elles sont peu courantes, n'ayant été identifiées que dans de rares sites significatifs dans le monde. A l'avenir, le développement de la recherche pourrait permettre à d'autres minéraux zéolitiques d'être utilisés industriellement (Holmes, 1994).

Les matériaux dénommés "zéolites naturelles" correspondent en réalité à des roches de différentes natures qui contiennent d'importantes teneurs en ces minéraux (habituellement supérieures à 60 ou 70 %). En effet, à de très rares exceptions près, le traitement qui est appliqué à ces matériaux n'aboutit pas à l'élaboration de produits zéolitiques rigoureusement purs. C'est pour cette raison que certains producteurs et utilisateurs, notamment en Italie et en Bulgarie, emploient le terme "zéolitites" pour désigner ces substances. Par "zéolites naturelles" il faut donc entendre "matériaux zéolitiques".

2. GÉOLOGIE ET GISEMENTS

2.1. CONDITIONS DE GENÈSE ET TYPES DE GISEMENTS

Les zéolites naturelles sont connues depuis longtemps en tant que minéraux bien cristallisés, présents en remplissage de vacuoles, de géodes et de fissures dans les roches magmatiques et métamorphiques. Mais c'est seulement en 1933 qu'une publication a fait état pour la première fois de l'existence de minéraux zéolitiques comme produits d'altération de cendres volcaniques vitreuses au sein de roches sédimentaires. Entre 1950 et 1960, différentes études ont démontré leur présence, et même leur abondance, au Japon, en URSS, en Nouvelle-Zélande, en Italie et dans la partie occidentale des Etats-Unis. Ces minéraux étaient alors reconnus comme l'un des groupes les plus importants de silicates authigènes dans les roches sédimentaires d'origine volcanique, d'où le terme de "zéolites sédimentaires".

De nombreux travaux scientifiques ont montré depuis que les minéraux zéolitiques se rencontrent dans divers contextes géologiques, dans des roches de nature et d'âge variables, et qu'ils peuvent se former à partir de différents matériaux initiaux, dans des conditions physico-chimiques également variables.

Dans la très grande majorité des cas, les zéolites proviennent de la transformation du verre volcanique, aluminosilicaté et amorphe, thermodynamiquement instable, en présence d'une phase aqueuse (réactions de dissolution-précipitation), à différents stades d'évolution d'un dépôt (syngénèse, diagenèse, épigenèse). De ce fait, les roches pyroclastiques (tufs et brèches, cendreuses et/ou ponceuses, de types écoulements ou retombées aériennes ; ignimbrites non soudées ; ...) et épicyclastiques (ou volcano-sédimentaires), situées dans des zones volcaniques ou des bassins sédimentaires, constituent les formations géologiques les plus favorables au développement des zéolites par altération du verre volcanique. La nature pyroclastique du matériel précurseur peut être démontrée grâce à la présence de textures reliques typiques (fantômes d'échardes vitreuses et de débris ponceux) et de minéraux accessoires caractéristiques (sphène ou zircon par exemple).

Les zéolites peuvent toutefois également se former à partir de matériaux autres : argiles smectitiques, silice biogénique, feldspaths, néphéline, quartz, mica, glauconie, et minéraux zéolitiques eux-mêmes (Hay, 1978).

Celles qui présentent un intérêt économique sont parmi les espèces les plus couramment rencontrées dans la nature en tant que constituants essentiels de certaines roches. Il s'agit de l'analcime et de la clinoptilolite, qui sont de loin les plus abondantes, et de la chabazite, l'érionite, la ferrierite, la heulandite, la laumontite, la mordénite et la phillipsite.

Les principaux paramètres physico-chimiques qui contrôlent la genèse et la stabilité des zéolites, déduits des données de terrain et des études expérimentales, sont la texture et la composition de la roche hôte, la salinité de la solution interstitielle (qui varie de manière drastique au cours de l'altération), le temps de réaction, la température, la pression, le pH, le rapport d'activité Si/Al, les activités de Ca^{++} , Na^+ , K^+ et la pression partielle d'eau (Hay, 1978). Certains de ces paramètres étant intimement liés entre eux, il est parfois difficile de préciser leur importance relative.

Néanmoins, il apparaît que la pression, la température et le temps sont les trois paramètres physiques qui conditionnent le plus fortement l'altération zéolitique, et que le pH du milieu est un paramètre chimique déterminant dans la mesure où il contrôle la vitesse des réactions (Hay, 1978). A pH 9,5 par exemple (cas de nombreux lacs désertiques), la formation d'importantes quantités de zéolites ne nécessite que quelques milliers d'années. D'une manière générale, la vitesse de dissolution du verre augmente avec la salinité et l'alcalinité du milieu.

Les conditions les plus favorables au développement d'une altération rapide et intense du verre volcanique, et à la genèse des zéolites, sont réunies quand le matériel pyroclastique parental est vitreux et très finement divisé (cas des cendres) et quand le pH, la teneur en silice des solutions (qui favorise la coordinance tétraédrique de l'aluminium) et l'activité des ions alcalins et alcalino-terreux sont élevés dans le milieu.

D'autre part, certains paramètres influent sur l'apparition de telle ou telle espèce zéolitique. L'augmentation de la température, de la force ionique et de la pression partielle de CO_2 favorise la cristallisation des zéolites les moins hydratées telles que la phillipsite ou la mordénite (Hay, 1978).

La composition chimique des produits volcaniques originels peut, dans certains cas, jouer un rôle également : la phillipsite se développe le plus souvent aux dépens d'un matériel basaltique (avec la palagonite) et la clinoptilolite aux dépens d'un matériel siliceux, en contexte sédimentaire marin (Hay, 1978).

Dans la nature, on rencontre couramment une ou plusieurs espèces zéolitiques associées à d'autres minéraux authigènes ou d'altération, qui sont le plus souvent les minéraux de la silice, les minéraux argileux de type smectites, les carbonates et l'adulaire (feldspath potassique).

Les réactions de stabilité entre zéolites et minéraux argileux sont déterminées par les conditions de pH et de CO_2 régnant dans le milieu. Une baisse de la température favorise la stabilité des minéraux argileux (Senderov, 1988).

Dans les roches sédimentaires contenant du verre volcanique, la séquence des réactions impliquant les zéolites et d'autres phases authigènes peut s'expliquer par la cinétique des réactions irréversibles de dissolution et de croissance. L'altération du verre, qui conduit

à une sursaturation de la solution interstitielle, peut produire dans un premier temps des phases métastables (gels aluminosilicatés ; smectites ; zéolites de type chabazite, clinoptilolite, érionite, mordénite et phillipsite) qui sont transformées ensuite en tectosilicates plus stables (analcime et feldspaths) et phyllosilicates de type illite et chlorite (Senderov, 1988).

C'est ainsi que l'analcime cristallise communément aux dépens de toutes les phases minérales antérieurement formées, ce qui peut nécessiter des centaines de milliers d'années dans les environnements sédimentaires.

Ceci explique (Hay, 1978) :

- que l'importance relative de l'analcime et des feldspaths, par rapport aux autres minéraux authigènes, croît avec le temps : l'analcime est souvent la seule zéolite présente dans les formations pré-éocènes (fig. 2) ;

- l'ordre d'apparition des espèces minérales authigènes :

- . dans les lacs salés : clinoptilolite, phillipsite → analcime (heulandite, laumontite) → feldspath potassique ;
- . dans les séquences sédimentaires marines : clinoptilolite + mordénite → heulandite + analcime.

Différentes nomenclatures des gisements de zéolites naturelles ont été proposées à ce jour, basées sur des critères relatifs au contexte géologique, à la minéralogie, aux conditions de formation des espèces minérales (notamment à l'origine et à la nature des solutions minéralisatrices), voire aux potentialités économiques.

On reconnaît aujourd'hui six principaux types de gisements (Holmes, 1994) :

a - Système hydrologique fermé

Il s'agit de systèmes fermés dans lesquels l'eau est confinée, ne pouvant se déplacer librement à l'intérieur et vers l'extérieur de ceux-ci. Typiquement, ce sont des gisements formés dans les lacs salés et alcalins, à partir de dépôts pyroclastiques (retombées aériennes) vitreux et cendreux, et caractérisés par un degré de pureté élevé. La zonalité des minéraux authigènes y est typiquement horizontale et concentrique (fig. 3) et l'épaisseur des niveaux zéolitiques varie de quelques centimètres à quelques mètres (fig. 4). Les espèces zéolitiques qui ont les pores les plus grands, c'est-à-dire la chabazite et l'érionite, y sont plus communes que dans les autres types de gisements.

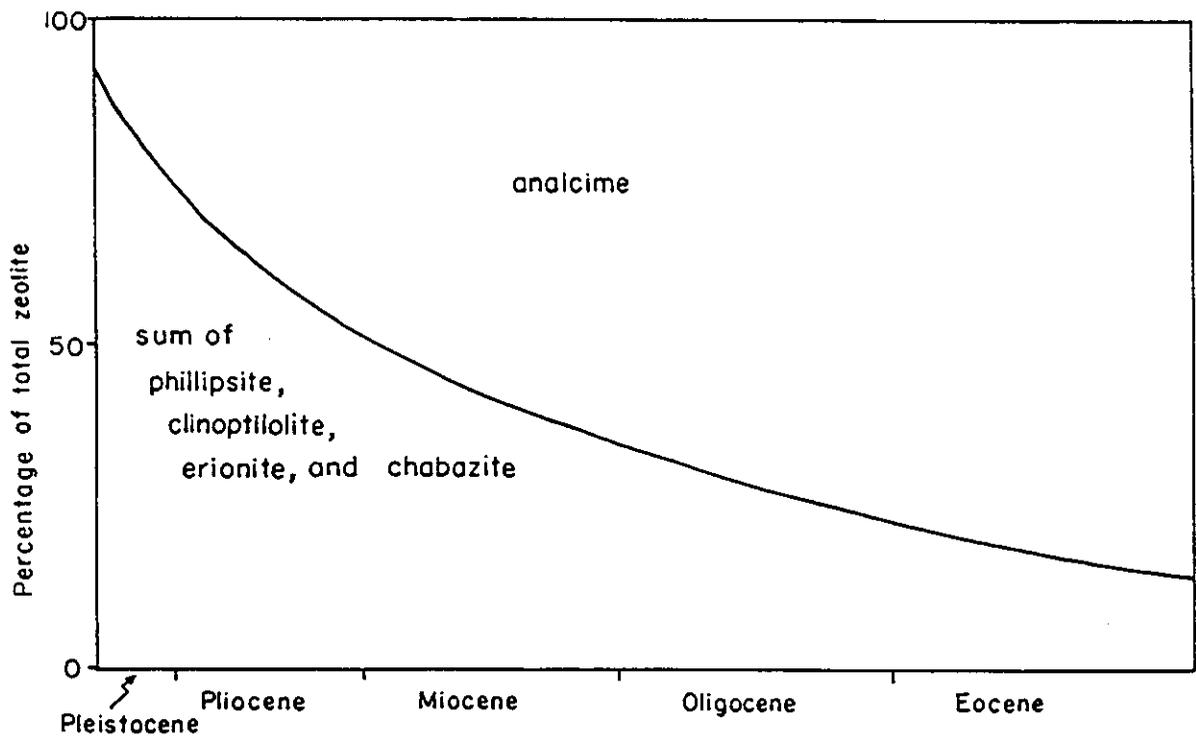


Fig. 2 - Abondance relative de l'analcime et des autres zéolites en fonction de l'âge des tufs siliceux déposés aux USA dans des lacs salés et alcalins (d'après Hay, 1966).

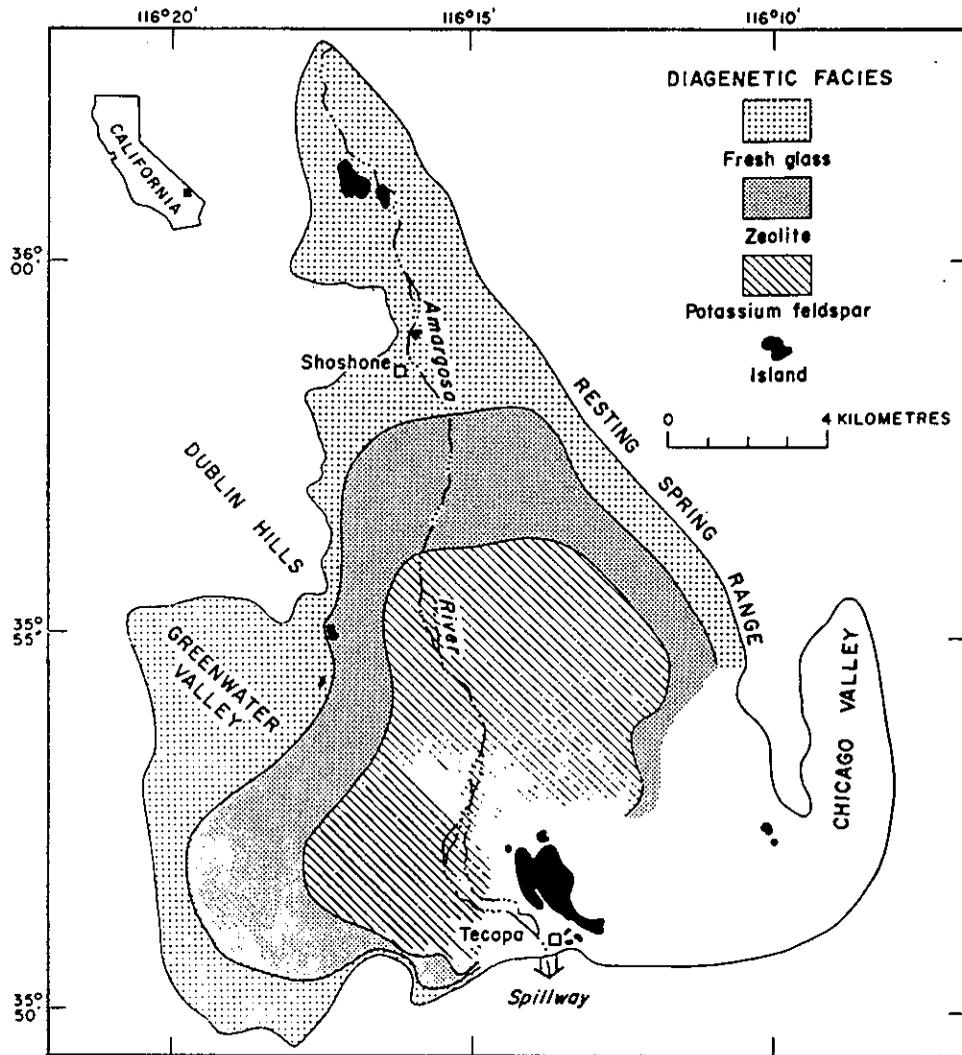


Fig. 3 - Carte de répartition des faciès diagénétiques caractérisant les niveaux de tufs volcaniques dans la région de Tecopa en Californie (d'après Sheppard et Gude, 1968).

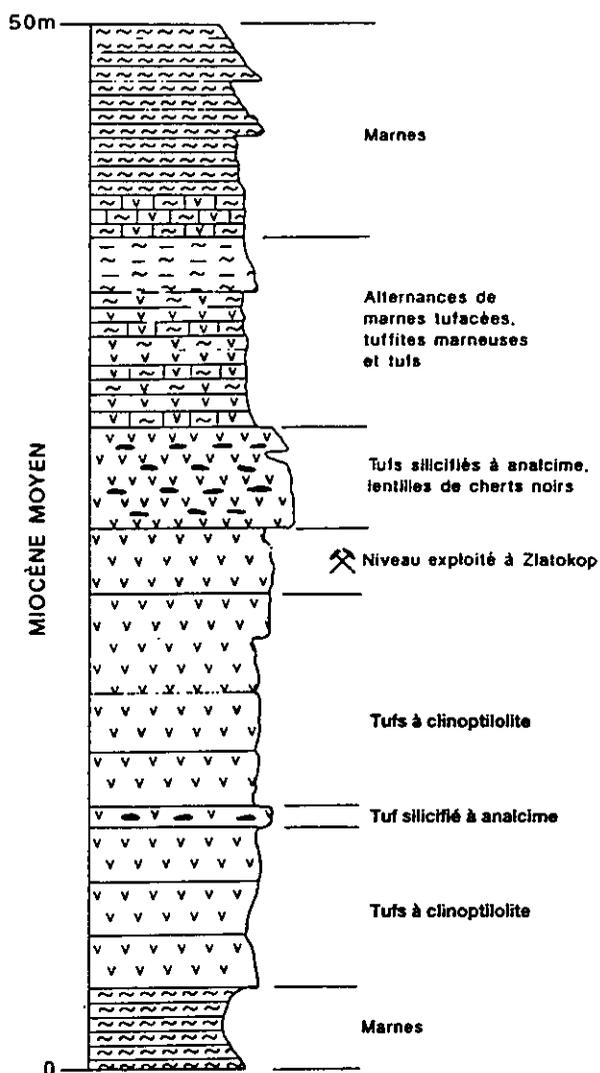


Fig. 4 - Coupe lithostratigraphique synthétique du bassin lacustre de Zlatokop (Serbie) et position du niveau à clinoptilolite exploité (d'après Obradovic et Vasic, 1990, simplifié).

b - Système hydrologique ouvert

Dans ces systèmes, les eaux de percolation, météoriques et souterraines, se déplacent librement *per descensum* à travers les roches encaissantes. Au cours de cette migration, leur composition chimique se modifie (augmentation du pH et de la force ionique) du fait de la dissolution des matériaux volcaniques vitreux et réactifs. Dans les zones où l'eau reste relativement peu minéralisée, le verre s'altère en montmorillonite, et les zéolites (clinoptilolite, mordénite, chabazite et phillipsite principalement) se forment dans les zones où elle est plus alcaline.

c - Métamorphisme d'enfouissement

Les zéolites (clinoptilolite, heulandite, analcime et laumontite notamment) et les minéraux associés (prehnite, pumpellyite et albite principalement) se rencontrent couramment dans d'épaisses séquences volcanosédimentaires marines affectées par un métamorphisme de faible intensité. La succession verticale des assemblages minéraux traduit un degré d'hydratation décroissant, et une température et une pression de formation croissantes avec la profondeur.

d - Hydrothermal

Les minéraux zéolitiques et associés sont courants dans les zones ayant subi une altération hydrothermale, notamment dans les champs géothermiques anciens et actuels et dans les dépôts de sources chaudes. Les zéolites qui présentent un intérêt économique (clinoptilolite et mordénite) sont situées dans les zones les plus superficielles et de plus basse température.

e - Sédimentaire marin

Les zéolites de type clinoptilolite et phillipsite se forment à basse température en contexte sédimentaire marin, respectivement par altération de téphra à chimisme acide (rhyolitique par exemple) et basique (basaltique). Elles peuvent remplacer jusqu'à 80 % des sédiments marins initiaux. Ces zéolites n'apparaissent pas être en équilibre avec l'eau de mer et représentent probablement des phases transitoires qui donnent naissance finalement à des feldspaths et à du quartz. La phillipsite est plus courante dans les sédiments d'âge miocène à récent, et la clinoptilolite dans ceux d'âge tertiaire inférieur et crétacé.

f - Zones d'altération

Des zéolites telles que l'analcime, la chabazite, la phillipsite et la natrolite peuvent se former, le plus souvent aux dépens de matériaux volcaniques, dans des sols salés et alcalins. Les solutions percolantes, alimentées par les eaux météoriques, y sont de type carbonaté sodique du fait de l'évapotranspiration.

Les principales caractéristiques de ces différents types de gisements, relatives aux conditions de formation et à la minéralogie, sont consignées dans le tableau 1.

Globalement, à l'échelle mondiale, les gisements de zéolites naturelles qui présentent le plus grand intérêt économique sont les gisements de types "système hydrologique fermé", "système hydrologique ouvert" et "sédimentaire marin". Toutefois, la plupart des gisements au Japon sont associés à un métamorphisme de faible intensité.

Certaines classifications des gisements font référence à leurs potentialités économiques. Un exemple en est donné dans le tableau 2.

Il est à noter que les zéolites naturelles peuvent être géologiquement associées, dans certains contextes géologiques, à d'autres roches et minéraux industriels. A titre d'exemples, la clinoptilolite et la bentonite sont exploitées dans le gisement d'Hector en Californie, et la clinoptilolite, la bentonite et la perlite le sont dans celui de la province du Natal en Afrique du Sud.

Les dernières recherches relatives aux conditions de formation des zéolites naturelles ont permis d'en améliorer la connaissance en ce qui concerne (Hay, 1995) :

- l'identification de l'altération zéolitique des dépôts pyroclastiques dans les systèmes hydrologiques fermés et ouverts ;
- la détermination des températures de formation des zéolites par des études des isotopes de l'oxygène ;
- les relations entre dissolution et précipitation d'espèces telles que la clinoptilolite et la heulandite, à l'aide d'études en microscopie électronique à balayage ;
- la datation absolue des espèces minérales par la méthode K-Ar.

Type de gisement	Conditions de genèse	Zéolites		Minéraux associés	Zonalité type des minéraux authigènes	Exemples types (âge des formations hôtes)
		Espèces	Réactions types			
SYSTÈMES HYDROLOGIQUES FERMÉS (lacs salés et alcalins)	Eaux très minéralisées (riches en carbonates et bicarbonates de sodium) : pH > 9 ; formation nettement plus rapide qu'en mer (ph. : moins de 600 ans)	ph., cl.- he., er., (ch.), (mo.), (an.)	Verre volc. → gel → ph. → cl. → an. + feldspath potassique	Carbonates, feldspath potassique, trona, silicates de sodium, illite, borosilicates, bentonite, (brucite), (searlesite), (dawsonite)	Horizontale et concentrique, de l'extérieur vers l'intérieur : verre frais ou ± montmorillonite → ph., cl., → an. → feldspaths	<ul style="list-style-type: none"> • Green River Formation/USA (Eocène) • Lake Tecopa/USA (Pléistocène)
PÉDOGÉNÉTIQUE (sols salés et alcalins)	pH élevé (concentration en carbonates et bicarbonates de sodium dues à l'évapotranspiration) ; percolation des solutions carbonatées sodiques suite à de fortes pluies	an., (ph.), (ch.), (na.)		(Montmorillonite et illite parfois matériel parental)	Extension "per descensum" possible jusqu'au niveau aquifère (15 m ou plus)	<ul style="list-style-type: none"> • San Joaquin Valley/USA • Olduvai Gorge/Tanzanie (Pléistocène et Holocène)
SÉDIMENTAIRE MARIN	A faible profondeur et basse température ; vitesses de réactions lentes	ph., cl.- he., (an.), (na.), (er.), (mo.)	ph. → cl. → an.	Palygorskite, smectites (montmorillonite, ferromontmorillonite), illite, sépiolite, cristobalite, quartz, (glauconie)	Verticale (avec la profondeur), du sommet vers la base : ph. → cl. → an. ; avec le temps : ph. (Néogène et Quaternaire), cl. (Paléogène et Crétacé)	<ul style="list-style-type: none"> • Kurdjali/Bulgarie

() espèces minérales moins communes ; abréviations : an., analcime ; ch., chabazite ; cl., clinoptilolite ; er., ériolite ; la., laumontite ; mo., mordénite ; ph., phillipsite ; na., natrolite ; he., heulandite ; st., stilbite ; wa., wairakite.

Source des données : Hay, 1978 (*in* Rocher, 1989).

Tabl. 1 - Principales caractéristiques des différents types de gisements de zéolites naturelles.

Type de gisement	Conditions de genèse	Zéolites		Minéraux associés	Zonalité type des minéraux authigènes	Exemples types (âge des formations hôtes)
		Espèces	Réactions types			
SYSTEMES HYDROLOGIQUES OUVERTS	Mise en solution et hydrolyse rapides (altération subcontemporaine du dépôt) du verre par les eaux météoriques et souterraines ; pH élevé (~ 9,5)	cl.- he., mo., er., ph., an., ch.		Montmorillonite, opale, feldspath potassique, quartz	Plus ou moins verticale, du sommet vers la base : verre frais ou ± montmorillonite et ± opale → cl. ou ph. + ch. → an. ± feldspath potassique ± quartz	<ul style="list-style-type: none"> • John Day Formation/USA (Oligomiocène) • Koko Crater/Hawaii/USA (35.000 ans) • Champs Phlégréens/Italie (10.000 ans)
HYDROTHERMAL	Altération due à des gradients géothermiques anormalement élevés (zones à activité volcanique récente), souvent associée à des sources thermales	cl.- he., mo., an., la., wa. (nette prédominance des zéolites calciques)		Montmorillonite, carbonates, ...	Complexe (latérale et verticale) ; souvent cl. et mo. dans zones les plus superficielles et les plus froides, et autres zéolites apparaissant progressivement avec la profondeur	<ul style="list-style-type: none"> • Yellowstone Park/USA • Ash Meadows/USA • Wairakei/Nouvelle Zélande • Onikobe/Japon
MÉTAMORPHISME D'ENFOUISSEMENT	Genèse influencée par augmentation substantielle de P et T avec la profondeur à l'échelle régionale ; faciès zéolite = faciès de faible intensité du métamorphisme régional	la. typique, cl.- he., st., mo., an.	mo. + cl. → an. ; an. + quartz → albite	Montmorillonite (avec he. et st.), corrensite et chlorite (avec la.)	Verticale, du sommet vers la base : verre frais ou ± opale et ± montmorillonite → cl. + mo. → an. + he. → la. + albite (wa. localement) → prehnite + pumpellyite → épidote + albite	<ul style="list-style-type: none"> • Green Tuff Region/Japon (Néogène) • Turingatura District/Nouvelle Zélande (Trias) • Verkhoyansk Basin/ex-URSS (Crétacé)

() espèces minérales moins communes ; abréviations : an., analcime ; ch., chabazite ; cl., clinoptilolite ; er., érionite ; la., laumontite ; mo., mordénite ; ph., phillipsite ; na., natrolite ; he., heulandite ; st., stilbite ; wa., wairakite.

Source des données : Hay, 1978 (*in* Rocher, 1989).

Tabl. 1 (suite) - Principales caractéristiques des différents types de gisements de zéolites naturelles.

Classe génétique	Type et sous-type gîtologique	Type de formation (âge)	Type pétrographique des roches de départ	Minéraux zéolitiques	Taille des gisements ⁽¹⁾	Caractères et paramètres des corps minéralisés	Qualité des minerais ⁽²⁾	Exemples de gisements
DIAGÉNÉTIQUE	Tufogène-sédimentaire diagénétique précoce	Form. volcano-sédimentaires de conditions fortement alcalines (Eocène-Quaternaire)	Tufs cinéritiques acides et alcalins	Clinoptilolite, phillipsite, chabazite, ériónite, mordénite	Moyens, plus rarements petits	Couches, corps stratiformes de puissance atteignant plusieurs mètres. Subhorizontal	Moyens à riches, parfois pauvres	Bowie, Form. Barstow, Green River (Ouest des USA)
	Tufogène-sédimentaire diagénétique tardif	Form. volcano-sédimentaires marines et continentales de conditions normales d'alcalinité (Carbonif. inf.-Quaternaire)	Tufs cinéritiques acides, plus rarement intermédiaires, parfois basiques et alcalins	Clinoptilolite, mordénite, parfois phillipsite	Gros, moyens	Couches, corps stratif. et lenticul., puissance atteignant quelques mètres, quelques dizaines de mètres. Subhorizontal, plus rarement subvertical	Moyens et riches, rarement pauvres	Sokirnitskoe, Tedzamskoe, Pegasskoe, Khonguruu (URSS)
HYDROTHERMAL	Hydrothermal-métasomatique	Form. volcano-gènes subaériennes. (Carbonifère-Néogène)	Tufs détritiques acides, intermédiaires, plus rarement basiques	Clinoptilolite, mordénite, chabazite	Moyens, petits, gros dans de rares cas	Corps stratif., lenticul., fréquem. irrégul. Puiss. de quelques mètres à quelques centaines de mètres. Subhorizontal ou subvertical	Pauvres à riches	Klinoptilo-Kholinskoe, Kordinskoe (URSS)

(1) Taille des gisements : petits : de 1 à 10, moyens : de 10 à 100, gros : plus de 100 Mt de minerais de zéolites.

(2) Qualité des minerais : pauvres : de 20 à 50, moyens : de 50 à 80, riches : de 80 à 100 % de zéolites.

Tabl. 2 - Classification génétique des gisements de zéolites du point de vue de leur intérêt économique (d'après Burov *et al.*, 1984).

2.2. MÉTHODES DE PROSPECTION DES GISEMENTS ET DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Sur la base de l'étude des contextes géologiques connus dans le monde pour abriter des gisements de zéolites, et des résultats des campagnes d'exploration systématique réalisées dans certains pays (USA et ex-URSS notamment), il est possible de définir empiriquement quelques guides de prospection. Certains d'entre eux découlent directement des considérations relatives aux conditions de genèse et de stabilité des zéolites précédemment évoquées. Il s'agit du contexte géologique, et de l'âge, de la nature et des caractéristiques morphologiques et macroscopiques des formations hôtes.

Les investigations doivent être orientées vers les contextes géologiques qui recèlent des formations pyroclastiques ou épicyclastiques stratiformes, initialement riches en éléments vitreux finement divisés (cendres et ponces principalement). Il convient donc de privilégier les régions ayant été le siège d'un volcanisme explosif et différencié (massifs volcaniques dans le cas des systèmes hydrologiques ouverts) et celles qui ont bénéficié de ses apports (bassins sédimentaires continentaux, dans le cas des systèmes hydrologiques fermés, et marins). En d'autres termes, une attention particulière doit être portée sur les zones géographiques et les périodes géologiques dans lesquelles des roches pyroclastiques différenciées ont subi une altération (supergène ou hydrothermale) ou un métamorphisme de faible intensité, ou dont les émissions ont été contemporaines de processus de sédimentation.

Le caractère métastable des zéolites d'intérêt économique explique que, d'une manière générale, celles-ci sont principalement présentes dans des formations mésozoïques et cénozoïques (Burov *et al.*, 1984). Des inventaires des indices ont en particulier montré que les roches hôtes d'âge tertiaire sont nettement prédominantes par rapport à celles d'âge secondaire, et que celles d'âges primaire et quaternaire sont considérées comme plus exceptionnelles.

Un inventaire européen des indices (Gottardi et Obradovic, 1978) a par ailleurs mis en évidence que la clinoptilolite, l'analcime et la mordénite sont les zéolites les plus abondantes dans les formations tertiaires, alors que la phillipsite et la chabazite sont plus courantes dans les roches d'âge quaternaire.

L'exploration des gisements de zéolites naturelles, notamment aux USA (Mumpton, 1984) et en ex-URSS (Burov *et al.*, 1984), a montré que les dépôts zéolitiques se caractérisent assez systématiquement par une structure massive et une importante induration, qui leur confèrent une grande résistance à l'érosion, d'une part, et d'autre part par une teinte générale claire, le plus souvent jaunâtre ou gris-clair à blanche.

Certains tufs zéolitiques, quand ils sont presque monominéraux, présentent macroscopiquement des textures spécifiques qui peuvent aider à leur reconnaissance sur le terrain.

Toutefois, d'une manière générale, la prospection des gisements stratiformes de zéolites n'est pas facile dans la mesure où ces minéraux sont très finement cristallisés (taille des cristaux de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns) et ne peuvent donc être quasiment jamais identifiés à l'aide d'une loupe. Les dépôts zéolitiques présentent souvent à l'affleurement un faciès comparable à celui des tufs volcaniques non altérés, de la diatomite, de la bentonite et de roches sédimentaires à texture fine telles que les marnes.

Certains tests rudimentaires peuvent être réalisés sur le terrain pour aider à l'identification des zéolites. Bien que considérés comme non fiables, ils peuvent néanmoins présenter parfois un certain intérêt. Il s'agit des tests d'adhérence, d'absorption et du test dit "d'Helfferich".

Un marteau de géologue planté dans un bloc de roche fortement zéolitisée de la taille d'un poing adhèrera fermement à celle-ci, ce qui n'est pas le cas d'une roche non zéolitisée.

Du fait de l'absorption de l'eau par le matériau fortement zéolitique, un petit fragment de ce dernier placé sur la langue adhèrera à celle-ci, plus nettement que la diatomite ou la bentonite. Dans le même ordre d'idée, de l'eau placée sur une roche zéolitique sera très rapidement absorbée (en quelques secondes seulement), alors qu'elle ruissellera à la surface s'il s'agit d'une roche non altérée ou de bentonite.

Le test d'Helfferich (American Mineralogist, 1964, vol. 49, pp. 1752-1754), basé sur les propriétés d'échange cationique et de tamis moléculaire des zéolites, permet de distinguer ces dernières des minéraux argileux, des feldspaths et du verre volcanique. Il ne convient pas pour identifier les espèces zéolitiques individuellement et, bien que conçu pour le terrain, il paraît devoir être plutôt utilisé en laboratoire (Sheppard, 1983).

La prospection des gisements est habituellement menée sur la base d'une étude géologique et d'un échantillonnage minutieux, à partir des indices déjà connus dont on recherchera l'extension dans les régions adjacentes (dépôts présentant le même faciès : degré d'induration, couleur, texture, ...).

La méthode la plus fiable et la plus employée pour identifier les espèces zéolitiques est l'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X sur des poudres d'échantillons bruts (roches totales). Cette technique permet également d'estimer d'un point de vue semi-quantitatif l'abondance des zéolites et des minéraux associés. Couplée avec des traitements thermiques, elle est discriminante pour la heulandite, la clinoptilolite calcique et la clinoptilolite alcaline.

Si cette identification se révèle positive, un nouvel échantillonnage détaillé est alors nécessaire pour certifier la distribution et l'abondance des zéolites et des autres constituants.

Dès lors qu'un dépôt zéolitique a été mis en évidence et cartographié, il fait l'objet de sondages carottés en vue de déterminer ses paramètres physiques, son homogénéité et le volume de la ressource. Un nouvel échantillonnage est alors réalisé afin de caractériser entièrement le dépôt, ainsi qu'un essai en usine sur un lot de plusieurs dizaines de kilogrammes, dans le but de définir l'aptitude du matériau pour des applications spécifiques.

En plus de la diffractométrie des rayons X, les principales méthodes d'identification des zéolites naturelles en laboratoire sont la microscopie électronique à balayage et, dans une moindre mesure, la microscopie optique et l'analyse thermique différentielle.

La microscopie électronique à balayage est une technique particulièrement efficace pour identifier les minéraux zéolitiques et déterminer leur taille, leur forme, leur mode de genèse et leurs relations avec les autres constituants de la roche. Couplée avec la spectrométrie à dispersion d'énergie (système d'analyse EDS), elle permet également de déterminer la composition chimique des phases minérales.

La microscopie optique peut être employée pour la reconnaissance des zéolites, à partir de lames minces, de frottis ou de cristaux isolés, et également pour déterminer leur taille, leur distribution et leurs relations avec les autres composants. Cette méthode est quelque peu limitée par la petite taille des cristaux de zéolites, leur faible biréfringence et la variation de leurs indices de réfraction (dépendants de la composition chimique).

L'analyse thermique différentielle permet également d'identifier les minéraux zéolitiques, mais c'est une méthode moins efficace quand plusieurs zéolites coexistent, quand certaines impuretés sont présentes ou quand les quantités d'échantillons sont faibles. Elle est par contre très utile pour distinguer la clinoptilolite de la heulandite qui lui est étroitement associée.

D'autres méthodes analytiques, notamment spectroscopiques et de diffraction, peuvent être utilisées en certaines circonstances, mais elles sont généralement complexes, très coûteuses et ne sont habituellement pas adaptées aux stades de l'exploration et du contrôle qualité des matériaux (Holmes, 1994).

Par ailleurs, différentes méthodes peuvent être employées pour déterminer la teneur en zéolites naturelles d'un matériau. Il s'agit notamment de :

- la diffractométrie des rayons X en utilisant des étalons internes,
- la séparation densimétrique, couplée à l'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X,
- la microscopie optique (compteur de points) quand les cristaux ont une taille suffisante,

- la mesure de la capacité d'échange cationique,
- l'adsorption sélective de N₂.

En plus de la caractérisation minéralogique qualitative et quantitative primordiale, qui vient d'être évoquée, il est nécessaire de quantifier certaines propriétés physiques et chimiques compte tenu des applications spécifiques recherchées. Il s'agit principalement des propriétés suivantes (Holmes, 1994) :

- composition chimique des minéraux (par microscopie électronique à balayage couplée avec un système d'analyse, ou par microsonde électronique) et des matériaux zéolitiques (par fluorescence X sur roche totale),
- capacité d'échange cationique,
- densité réelle et apparente en vrac,
- brillance, blancheur et couleur,
- capacité d'hydratation et de déshydratation,
- capacité d'adsorption de gaz,
- résistance à l'attrition dans l'eau,
- surface spécifique interne et externe.

2.3. CRITÈRES D'EXPLOITABILITÉ DES GISEMENTS ET DE SÉLECTION DES MATÉRIAUX

D'un point de vue géologique, les gisements de zéolites naturelles qui présentent le plus grand intérêt économique sont les gisements (Mumpton, 1983) :

- de type "système hydrologique fermé", qui recèlent souvent des niveaux zéolitiques d'épaisseur relativement modérée (quelques dizaines de centimètres à quelques mètres), mais dans lesquels les zones submonominérales contenant des zéolites à larges pores (chabazite notamment) ne sont pas rares, ce qui n'est généralement pas le cas dans les autres types de gisements ;
- et de types "système hydrologique ouvert" et "sédimentaire marin", où les niveaux zéolitiques sont caractérisés par la clinoptilolite et la mordénite, et dont les épaisseurs atteignent quelques dizaines à quelques centaines de mètres.

Les gisements de types "hydrothermal" et "métamorphisme d'enfouissement" peuvent également recéler des ressources exploitables, comme cela est notamment le cas des gisements de Ash Meadows aux USA et de la région de Green Tuff au Japon respectivement.

Par ailleurs, et d'une manière générale, la priorité sera donnée aux gisements stratiformes et situés en position affleurante ou subaffleurante afin de permettre une exploitation à ciel ouvert.

Le rapport épaisseur de la découverte/épaisseur exploitable doit être inférieur à 10 dans le cas où les formations de couverture sont meubles, et inférieur à 4 lorsque celles-ci sont indurées (Berton et Le Berre, 1983).

La taille minimale des gisements exploitables est toujours fonction de la qualité des matériaux, et varie selon les cas de 100 000 t (Berton et Le Berre, 1983) à un million de tonnes (d'après les exemples des USA et de l'ex-URSS ; Burov *et al.*, 1984). Il en est de même pour l'épaisseur minimale des niveaux zéolitiques exploitables, qui est pluridécamétrique (0,2 à 1 m ; Berton et Le Berre, 1983) à plurimétrique (Burov *et al.*, 1984).

D'un point de vue minéralogique, les gisements les plus recherchés sont ceux dont les matériaux contiennent au moins 70 % d'une même espèce zéolitique, c'est-à-dire de chabazite, de clinoptilolite, de heulandite, de mordénite ou de phillipsite. L'habitus fibreux de l'érieronite en interdit l'usage pour certaines applications (cf. paragraphe 4.1.).

2.4. MODES D'EXPLOITATION DES GISEMENTS ET DE TRAITEMENT DES MATÉRIAUX

Les gisements de zéolites naturelles sont exploités dans la quasi totalité des cas dans des carrières à ciel ouvert, et les exploitations par galeries souterraines sont exceptionnelles (Yougoslavie).

Les niveaux zéolitiques de très faible épaisseur, comme dans les gisements de Bowie en Arizona ou de Mud Hills en Californie, sont soigneusement décapés et débarrassés de la couverture stérile. Il s'agit de matériaux de très haute qualité destinés à des usages spéciaux.

L'extraction des matériaux zéolitiques est le plus souvent réalisée, après abattage à l'explosif, à l'aide de moyens mécanisés conventionnels (bulldozers, scrapers, chargeuses). Elle peut être conduite en gradins quand les niveaux sont épais, et être sélective quand les gisements sont composites : alternance de zones zéolitisées et de zones non altérées ou argileuses, de zones monominérales et de zones où coexistent plusieurs espèces zéolitiques par exemple. Pour atteindre une qualité constante, on peut également avoir recours au mélange des matériaux au niveau de l'extraction et du stockage.

On procède habituellement au contrôle de la qualité des matériaux à différents stades : à partir d'échantillons de sondages, et de prélèvements au front de taille, au chargement des camions et dans le circuit de traitement.

Dans la majorité des cas, les matériaux zéolitiques bruts font l'objet d'un traitement par voie sèche, qui comprend habituellement le concassage, le broyage (broyeurs à mâchoires, giratoires, à cylindres), le séchage (qui peut être réalisé en plusieurs étapes, en amont et en aval du broyage) et le tamisage.

Les coupures granulométriques peuvent être de plus affinées par une sélection à l'aide de classificateurs pneumatiques (cyclones à air), et la concentration des matériaux en zéolites peut être augmentée par séparation densimétrique (élimination des impuretés).

Un traitement des matériaux par voie humide est parfois réalisé, comprenant la sélection par hydrocyclones, le lavage à l'eau (élimination des impuretés et des fines), la floculation et la filtration.

Par ailleurs, des applications très spécifiques requièrent de plus des traitements particuliers qui améliorent certaines propriétés des zéolites naturelles :

- traitement acide (lavage à HCl par exemple) et calcination à 550°C, pour augmenter le rapport Si/Al (désalumination) et la surface spécifique, et donc la capacité d'adsorption ;
- échange et activation (avec NaCl, CaCl₂, NaOH, ...) pour accroître les capacités d'échange cationique et d'adsorption : la chabazite activée Na est utilisée comme dessiccateur ou pour l'adsorption de gaz par exemple ;
- hydratation : la chabazite hydratée est destinée à des applications faisant intervenir l'échange cationique par exemple ;
- pelletisation et légère calcination pour réduire la friabilité.

D'autres types de traitements spéciaux sont actuellement au stade des essais aux USA (Hanson, 1995), par exemple :

- la modification de la structure des zéolites hydrophiles en vue de les rendre organophiles (affinité pour les composés organiques), afin de séparer l'eau des composés organiques et d'améliorer les propriétés désodorisantes ;
- le traitement pour favoriser la sélectivité des zéolites vis-à-vis des composés anioniques tels que le chrome hexavalent.

Exception faite des pierres dimensionnelles, les zéolites naturelles sont commercialisées sous forme de produits plus ou moins précisément calibrés selon le secteur d'utilisation auquel ils sont destinés. Les produits pour amendements de sols et litières animales, qui correspondent aux fractions les plus grossières, se situent dans une gamme de granulométries relativement étendue, alors que les produits techniques pour l'alimentation animale et les charges minérales requièrent des fractions granulométriques fines très précisément contrôlées.

Les fractions granulométriques produites peuvent être ajustées selon les besoins des utilisateurs, les plus courantes étant les suivantes : 3-7 mm ou 2-5 mm (graviers), 0,5-1,5 mm ou 0,8-2,5 mm (sables), < 0,8 mm (produits finement broyés), 5-10 μm et 1-5 μm (produits micronisés et ultrafins). Les produits zéolitiques sont vendus en vrac, en big-bags (de 700 kg, 800 kg, 900 kg ou d'une tonne) et en sacs (de 25 à 50 kg) sur palettes.

3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Toutes les applications des zéolites naturelles mettent en jeu une ou plusieurs des différentes propriétés physiques ou chimiques fondamentales qui caractérisent ces minéraux, propriétés qui sont directement liées à leur composition chimique et à leur structure cristalline.

Les principales propriétés remarquables des zéolites naturelles sont les suivantes (Breck, 1974 ; Mumpton, 1983) :

- faible densité et porosité élevée à l'état déshydraté,
- échange cationique,
- adsorption et phénomène associé de tamis moléculaire,
- déshydratation et réhydratation,
- stabilité de la structure cristalline à l'état déshydraté,
- composition siliceuse,
- catalyse.

L'ensemble des cavités (pores et canaux) qui caractérisent leur structure cristalline confère aux zéolites, à l'état déshydraté, une forte porosité (volume poral pouvant atteindre 50 % du volume total), une faible densité et une grande surface spécifique (jusqu'à plusieurs centaines de m²/g). La densité de la charpente aluminosilicatée des zéolites utilisées industriellement varie de 1,45 à 1,85, la densité réelle étant comprise entre 2,02 et 2,29.

La nature et les dimensions des pores et des canaux interconnectés sont importants pour déterminer les propriétés physiques et chimiques. Trois types de systèmes de canaux ont été identifiés (Breck, 1974) : un système unidimensionnel, deux systèmes bidimensionnels, et deux variétés de systèmes tridimensionnels avec intersection des canaux.

La taille des pores, qui varie selon les espèces minérales, est généralement comprise entre 2,5 et 10 Å.

Les cations alcalins et alcalino-terreux contenus dans les cavités centrales des zéolites, entourés par des molécules d'eau, sont faiblement liés à la structure cristalline. Ils peuvent être remplacés, dans des proportions plus ou moins grandes suivant les conditions, par d'autres cations, sans modification de la structure. L'échange cationique est réalisé par mise en contact de la zéolite avec une solution fortement concentrée en un autre ion.

Cette propriété est fondamentalement fonction du degré de substitution du silicium (Si⁴⁺) par l'aluminium (Al³⁺) dans la charpente aluminosilicatée. Plus la substitution est importante, plus le déficit de charge électrique est grand, et plus le nombre de cations alcalins et alcalino-terreux nécessaires à la neutralité électrique est élevé. Elle dépend

également d'autres facteurs tels que la nature des cations, la concentration de la solution, la température et les caractéristiques structurales de la zéolite.

Le "tamisage cationique" peut être réalisé si le cation en solution est trop grand pour pénétrer dans les cavités centrales.

Contrairement à la plupart des échangeurs d'ions non cristallins, la structure de la zéolite définit sa sélectivité vis-à-vis des ions en compétition, et différentes structures offrent différents sites pour le même cation.

L'aptitude à l'échange de cations est une des propriétés des zéolites les plus importantes et une des premières reconnues.

Les zéolites sont les minéraux naturels qui possèdent la plus forte capacité d'échange cationique (CEC). La CEC est la mesure du nombre de cations par unité de poids disponibles pour l'échange, habituellement exprimée en milliéquivalents par gramme de matériau (meq/g). L'ion ammoniac est le plus fréquemment utilisé pour déterminer la CEC, et donc le résultat correspond à la CEC de l'ammoniac. Le broyage fin des matériaux zéolitiques contribue à en augmenter la CEC, en particulier quand les roches sont denses et ont une faible perméabilité, ou quand les cristaux de zéolites sont de grande taille. Les zéolites utilisées industriellement ont une CEC généralement comprise entre 2 et 4 meq/g, particulièrement importante pour les ions alcalins et alcalino-terreux, les métaux lourds et les molécules polarisées (NH_3 , H_2S , SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2O).

Sous forme déshydratée (après un chauffage à 350-400°C pendant quelques heures), les zéolites, du fait de leur grande surface spécifique interne, ont la propriété d'adsorber les ions et les molécules. Compte tenu de la dimension des pores et des canaux, l'adsorption se fait sélectivement, en fonction de leur taille et de leur forme : les plus petits sont captés alors que les plus gros sont exclus, donnant lieu à la propriété de tamis moléculaire que possèdent la plupart des zéolites. Certains de ces minéraux sont capables d'adsorber jusqu'à 30 %, voire 50 %, de leur poids sec.

La capacité d'adsorption est généralement en relation avec l'espace libre ou le volume poral, tels qu'ils sont définis par la quantité d'eau contenue dans un état totalement hydraté (Breck, 1974).

Cette adsorption se fait également de façon sélective. Du fait de la distribution spatiale particulière des charges électriques dans les espaces internes dépourvus de molécules d'eau, qui résulte de la présence de cations, de groupes hydroxyles, et de la substitution du silicium par l'aluminium dans la charpente, les molécules polarisées telles que H_2O , CO_2 ou H_2S seront adsorbées préférentiellement aux molécules non polarisées. La plupart des autres adsorbants ne présentent pas ce caractère sélectif.

L'adsorption et l'échange cationique dans les cristaux hydratés et déshydratés de zéolites dépendent des caractéristiques d'ouverture des canaux. Ces ouvertures sont limitées par les atomes d'oxygène des tétraèdres connectés. La taille limite de l'ouverture dépend de celle des chaînes de tétraèdres, qui comprennent 6, 8, 10 ou 12 atomes d'oxygène (Breck, 1974).

Dans les cristaux de zéolites hydratées, l'eau, qui est faiblement liée à la structure, se présente sous forme d'amas moléculaires ou possède des liaisons directes avec les cations et les atomes d'oxygène de la charpente.

L'adsorption des zéolites est caractérisée par des isothermes de Langmuir : la quantité d'adsorbat atteint un seuil maximal pour des concentrations relatives très faibles, ce qui permet d'éliminer les composés en traces.

La plupart des zéolites naturelles utilisées industriellement (chabazite, clinoptilolite, ériomite et mordénite) ne subissent pas de modifications structurales majeures au cours de la déshydratation, et présentent une perte de poids continue en fonction de la température. Certaines d'entre elles sont stables, et donc conservent leurs propriétés, jusqu'à des températures de 700 ou 800°C et des pH de 3, voire de 2.

La déshydratation des zéolites est endothermique et réversible, et la réhydratation est exothermique.

Les propriétés physiques d'une zéolite doivent être considérées à deux niveaux (Holmes, 1994) :

- d'une part, en terme de caractéristiques minéralogiques fondamentales d'un matériau : morphologie, habitus cristallin, densité réelle, couleur, taille des cristaux, degré de cristallinité, présence de traces de corrosion et d'impuretés, et toute autre caractéristique physique descriptive ;
- d'autre part, en terme de performances d'un produit destiné à une application spécifique : brillance, couleur, viscosité, surface spécifique, granulométrie, dureté, résistance à l'abrasion à l'état sec et humide, expansion thermique, etc.

Les principales propriétés physiques et chimiques des zéolites naturelles utilisées industriellement et des produits zéolitiques commercialisés en France sont consignées respectivement dans les tableaux 3 et 4.

Espèce minérale	Formule structurale type	Système cristallin	Porosité (%)	Densité réelle	Dimensions des canaux (Å)	Stabilité thermique	Capacité d'échange cationique (meq/g)	Principaux cations échangeables
Chabazite	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 4\text{OH}_2\text{O}$	Hexagonal	47	2,05-2,10	3,7 x 4,2	Elevée	3,81	Ca, Na
Clinoptilolite	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique	39 ?	2,16	3,9 x 5,4	Elevée	2,54	Na, K
Erionite	$(\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{27}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	35	2,02-2,08	3,6 x 5,2	Elevée	3,12	Na, K
Heulandite	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique	39	2,10-2,20	4,0 x 5,5 4,4 x 7,2 4,1 x 4,7	Basse	2,91	Ca, Na
Mordénite	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique	28	2,12-2,15	2,9 x 5,7	Elevée	2,29	Na, Ca
Phillipsite	$(\text{Na}_2\text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique	31	2,15-2,20	4,2 x 4,4 2,8 x 4,8 3,3	Basse	3,87	K
Analcime	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Cubique	18	2,24-2,29	2,6	Elevée	4,54	Na

Tabl. 3 - Principales propriétés physiques et chimiques des zéolites naturelles utilisées industriellement (d'après Holmes, 1994, complété).

Nom commercial du produit	CHABAMIN J	CLINO	CLINOMIN V	LITOSINE	PHIL 75	Z 12	ZN-CIBF-T	ZOAD
Origine	Italie	USA	Turquie	Italie	Italie	Hongrie	Turquie	Cuba
Composition minéralogique	Chabazite (~ 70 %)	Clinoptilolite (90 ± 5 %)	Clinoptilolite (70-80 %)	Phillipsite (50-55 %) et chabazite (5-10 %)	Phillipsite (70 %) et chabazite (10 %)	Clinoptilolite (70-85 %)	Clinoptilolite-heulandite (> 80 %)	Clinoptilolite (~ 70 %)
Densité apparente		0,82-0,96	0,78 (vrac) 0,95 (tassé)	0,92	0,95	1,0	0,93	
Densité réelle	2,2		2,2			2,16		
Porosité (%)		15		~ 30				
Dimensions des pores (Å)	3,7 x 4,2	4,0	7,9 x 3,5 4,4 x 3,0					
Surface spécifique (m ² /g)	250 (à 250°C)	40			600			
Dureté (échelle de Mohs)		5,1	3-3,5			3,5-4		
Stabilité thermique (°C)		650		~ 350		500		
Stabilité chimique (valeurs de pH)		0-13				2-11		
pH	7,8 (suspension 5 % dans l'eau)							
Rapport Si/Al		4,9						
Capacité d'échange cationique (meq/g)	1,70	1,85	1,50			1,30 (NH ⁴⁺)	1,95	1,29
SiO ₂ (*)	46,50	69,10	68,00	53,60	58,30	65,13	69,50	66,11
Al ₂ O ₃ (*)	15,00	11,90	12,00	16,50	19,00	11,57	12,50	11,77
Fe ₂ O ₃ (*)	3,00	0,70	1,20	3,80	4,50	1,00	0,92	2,00
TiO ₂ (*)	0,50		0,20				0,06	0,35
CaO (*)	10,00	0,70	2,80	2,17	3,90	3,43	3,40	3,59
MgO (*)	2,30	0,40	1,20	1,50	1,50	1,11	1,40	0,54
Na ₂ O (*)	0,60	3,50	0,90	2,92	3,10	0,60	0,44	1,99
K ₂ O (*)	6,00	3,80	3,70	7,73	9,70	1,47	2,70	1,48
MnO (*)		4,90		0,12			0,07	0,04
P ₂ O ₅ (*)	0,10			0,16				0,08
Perte au feu (*)	15,30		9,50	11,50		13,21	9,52	11,19

(*) Unité : % pondéral

Tabl. 4 - Propriétés physiques et chimiques de quelques produits zéolitiques commercialisés en France.

4. SECTEURS D'UTILISATION ET SPÉCIFICATIONS INDUSTRIELLES

4.1. GÉNÉRALITÉS

Compte tenu de leurs propriétés physiques et chimiques, les zéolites naturelles peuvent être utilisées dans une gamme très étendue d'applications, dont de nombreuses sont actuellement au stade de la Recherche et du Développement. Nous décrivons ci-après les plus importantes d'entre elles, qui sont aujourd'hui effectives et qui ont fait l'objet de publications au niveau international.

Les zéolites naturelles sont connues depuis plus de 200 ans, mais c'est seulement depuis 1950 que leur abondance dans les roches sédimentaires et volcaniques et que leur potentiel économique ont été mis en évidence. Dans les 40 dernières années, elles sont passées du statut de curiosités minéralogiques à celui de minéraux industriels.

Le premier secteur d'utilisation des zéolites naturelles au niveau quantitatif reste de loin celui du bâtiment où elles sont employées notamment en tant que pierres de construction et qu'additifs pouzzolaniques pour la fabrication des ciments. Il est à noter que, dans certains pays (la Chine et la Russie par exemple), les matériaux zéolitiques, parfois contenant de faibles teneurs en zéolites, constituent une des matières premières de base (sources d'aluminium et de silicium) pour la fabrication des ciments. Il s'agit là d'une application non spécifique de ces substances. Il en est de même pour celles qui sont employées, au Japon par exemple, en tant que matières premières pour la synthèse de zéolites, dans la mesure où cette dernière peut être réalisée à partir d'un large éventail de matériaux bruts (argiles, ponces,...).

Les autres applications significatives des zéolites naturelles à l'échelle mondiale sont réalisées dans les secteurs de l'agriculture *s.l.* (incluant l'élevage), de la protection de l'environnement, du traitement des gaz et des produits désodorisants et absorbants. Les autres secteurs d'utilisation évoqués (énergie, médecine, charges minérales, catalyse) sont encore considérés comme marginaux à l'heure actuelle, en terme de quantités consommées.

Les applications des zéolites naturelles qui paraissent les plus prometteuses, basées sur leurs propriétés d'échange cationique, d'adsorption et de tamis moléculaire, concernent le secteur de la protection de l'environnement au sens large, que ce soit au niveau curatif (traitement d'eaux, d'effluents et de déchets, notamment par le piégeage d'éléments toxiques tels que l'ammonium, les métaux lourds et les radionucléides par exemple) ou au niveau préventif (limitation des pollutions d'origine agricole par exemple).

Les spécifications dépendent des utilisations et varient beaucoup compte tenu de la vaste gamme de produits zéolitiques qui approvisionnent de nombreux marchés.

Le comité ASTM (American Society for Testing and Materials) N° D-32 a été créé pour définir les méthodes d'essais et les spécifications standards relatives aux zéolites naturelles employées aux Etats-Unis. Les produits zéolitiques peuvent être vendus soit sur la base de leur composition minéralogique et de spécifications négociées avec les utilisateurs, ou soit sur la base de marques déposées (nom, numéro de référence) accompagnées de caractéristiques physiques et/ou chimiques spécifiques, comme c'est le plus souvent le cas aux Etats-Unis (Holmes, 1994).

Le développement des utilisations des zéolites naturelles, aux Etats-Unis et au niveau international, est handicapé par l'absence de normes industrielles, principalement sur le marché des biens de consommation et dans l'industrie (Holmes, 1994).

Les principales caractéristiques des produits zéolitiques qui doivent être déterminées par secteur d'utilisation sont mentionnées dans le tableau 5.

Mis à part les nuisances occasionnées par l'extraction et le traitement des matériaux zéolitiques vis-à-vis de la qualité de l'air (production de poussières), qui sont communes à de nombreuses activités extractives, deux types de problèmes sanitaires sont couramment évoqués en ce qui concerne la production et l'utilisation des zéolites naturelles : la présence d'espèces zéolitiques fibreuses et de silice libre cristalline.

Bien que les minéraux zéolitiques naturels soient considérés dans leur ensemble comme chimiquement inertes, certains d'entre eux, l'érieronite et la mordénite en l'occurrence, présentent une structure fibreuse et peuvent être de ce fait considérés comme des matériaux asbestiformes. Aux Etats-Unis, l'érieronite fibreuse a été classée comme produit de catégorie B1, ou substance cancérigène probable pour l'homme, par l'EPA (agence américaine pour la protection de l'environnement). Des études médicales, réalisées dans la région de Cappadoce en Turquie, ont montré l'incidence probable de ce minéral sur certaines maladies pulmonaires dont le cancer (Ataman, 1978). La présence d'érieronite dans un produit zéolitique, même à l'état de traces, interdit de ce fait son utilisation pour certaines applications, particulièrement pour les produits de consommation courante (Holmes, 1994).

La mordénite, autre zéolite fibreuse, n'est pour sa part pas considérée actuellement comme une substance cancérigène potentielle.

La plupart des matériaux zéolitiques contiennent de la silice amorphe (opale par exemple) et/ou cristalline (quartz, cristobalite, tridymite). Si leur traitement ne permet pas de réduire la teneur en silice cristalline sous forme respirable à moins de 0,1 %, les produits zéolitiques doivent notamment porter la mention du risque associé à leur utilisation afin d'informer les consommateurs. En effet, la silice cristalline a été classée comme substance cancérigène probable par l'IARC (International Agency for Research on Cancer).

Secteurs d'utilisation	Caractéristiques à déterminer
Horticulture	Mesure des ions échangeables Densité apparente Capacité d'adsorption d'eau Teneur en eau libre Stabilité en fonction du pH Propriétés hydriques
Aquaculture	Capacité d'échange cationique totale Sélectivité ionique Aptitude à la régénération Cinétique d'échange Densité apparente Résistance à la compaction
Alimentation animale	Composition chimique en éléments majeurs et en traces Mesure des ions échangeables
Traitement des effluents	Capacité d'échange cationique totale Sélectivité ionique Aptitude à la régénération Cinétique d'échange Densité apparente Résistance à la compaction et à l'attrition
Adsorption de gaz	Diamètre des pores Volume poral Surface spécifique réactive Stabilité pH/T° Porosité totale
Litières pour chats	Densité apparente Capacité d'adsorption d'eau Isothermes d'adsorption de NH ₃ en fonction du taux d'humidité Résistance à l'attrition
Charges minérales	Indice de blancheur Abrasivité Granularité Absorption d'huile et de résine

Tabl. 5 - Caractéristiques des produits zéolitiques à déterminer en fonction des secteurs d'utilisation (d'après Rocci, 1987, modifié).

4.2. BÂTIMENT

Dans le secteur du bâtiment, les matériaux zéolitiques sont utilisés essentiellement en tant que pierres dimensionnelles et qu'additifs pouzzolaniques dans les ciments. Ces applications sont très anciennes, ayant été pratiquées par exemple dans la Rome ancienne.

Les tufs zéolitiques sont employés comme pierres dimensionnelles du fait de leurs propriétés physiques : faible densité apparente, forte porosité, texture homogène et serrée. Ils sont aisément débités en blocs qui présentent une bonne durabilité, des propriétés d'isolation thermique et phonique et un intérêt au niveau esthétique.

Des ressources locales de ce type sont exploitées et valorisées à cet effet dans de très nombreux pays (Mumpton, 1983 ; Holmes, 1994), notamment en Italie (Campanie, Latium et Toscane), en Allemagne (région de l'Eifel), en Bulgarie (Kurdzali), en Hongrie (Tokaj), en Roumanie (bassin transylvanien et pré-Carpathes), aux Etats-Unis (Oregon), au Mexique, à Antigua et au Japon (région de Green Tuff, Tochigi Prefecture).

Le premier et le plus célèbre matériau pouzzolanique utilisé par les Romains pour la construction de voies de communication, d'aqueducs et de bâtiments publics était obtenu à partir de tufs volcaniques, notamment d'un tuf zéolitique, dénommé "tuf jaune napolitain" et situé près de Puzzuoli en Italie (Sersale, 1958). Le terme de "pouzzolane" provient d'ailleurs du nom de cette localité voisine de Naples. Un matériau pouzzolanique est un matériau qui entre dans la composition du ciment, dans des proportions variables pouvant atteindre 40 %, afin d'en améliorer la qualité et d'en réduire le coût.

De récentes études (Sersale, 1995) ont montré que les tufs zéolitiques pouvaient remplacer avantageusement d'autres matériaux pouzzolaniques naturels dans les ciments, en améliorant les performances de ces derniers : résistance à la compression supérieure et réduction de l'expansion causée par les réactions alcalins - granulats dans les bétons. Ces meilleures performances des mélanges ciment-tuf zéolitique sont attribuées à une plus grande réactivité de la chaux avec les zéolites comparativement aux verres volcaniques.

Du fait de cette plus grande réactivité, l'hydratation des mélanges ciment-tuf zéolitique est plus rapide, et la formation d'une phase non cristallisée, de type silicate de calcium hydraté, capable d'incorporer les éléments alcalins libres présents dans le mélange, est accélérée.

Les tufs zéolitiques, composés de chabazite, de clinoptilolite, de phillipsite et d'analcime, sont employés localement en tant que matériaux pouzzolaniques dans de nombreuses régions du monde, en particulier en Allemagne, en Bulgarie, en Yougoslavie, en Slovénie et en Californie.

Les tufs zéolitiques peuvent également être utilisés pour la fabrication, par calcination à des températures de 1 200 à 1 400°C, de matériaux expansés, ou granulats légers, similaires à la perlite et aux schistes expansés, qui entrent dans la composition de bétons allégés. Ces granulats légers, qui sont notamment produits en Yougoslavie et en Slovénie, ont une densité de 0,8 et une porosité pouvant atteindre 65 %. Les zéolites naturelles requièrent une température supérieure à celle de la perlite (qui s'expande aux alentours de 760°C) pour cette application, mais fournissent des produits qui présentent une meilleure résistance mécanique et à l'abrasion (Stojanovic, 1972 ; Holmes, 1994 ; Hanson, 1995).

4.3. AGRICULTURE

Les zéolites naturelles sont largement utilisées dans le monde dans le secteur de l'agriculture au sens large, en tant qu'amendements de sols et substrats de cultures, supports de fertilisants et de produits phytosanitaires, et additifs dans l'alimentation et les litières animales.

Les matériaux zéolitiques sont utilisés, notamment en Europe centrale et orientale et au Japon, pour l'amendement des sols où leur action se traduit par :

- une augmentation de leur capacité d'échange cationique, c'est-à-dire de leur aptitude à fixer :
 - . les substances nutritives des plantes (azote, potassium, calcium, ammonium, phosphore), qui sont ainsi libérées de façon progressive dans les sols (efficacité prolongée) ;
 - . les cations indésirables, notamment les métaux lourds (Cu, Cd, Pb, Zn,...), qui pourraient s'y trouver, ce qui réduit leur consommation par les plantes ;
- un apport en éléments nutritifs qu'elles contiennent naturellement (potassium, calcium, sodium) et qui sont libérés dans les sols par échange cationique ;
- une meilleure assimilation par les végétaux de certains éléments comme le phosphore ;
- une amélioration de la structure physique et de l'aération des sols ;
- une rétention plus importante de l'eau, particulièrement déterminante dans les régions arides.

L'efficacité de l'incorporation des zéolites naturelles dans les sols est d'autant plus importante que ceux-ci sont acides, sableux et dépourvus de matière organique. L'utilisation des zéolites naturelles pour neutraliser l'acidité des sols volcaniques (effet tampon) est une application encore très importante au Japon (Mumpton, 1983).

L'aptitude des zéolites naturelles à fixer les substances nutritives est, du fait de leur forte sélectivité pour cet ion, particulièrement développée pour l'ammonium, ce qui ralentit sa consommation par les bactéries nitrifiantes, permettant ainsi de diminuer l'emploi des fertilisants azotés. Au Japon, à titre d'exemple, l'amendement des sols avec la clinoptilolite a permis d'augmenter de 63 % l'efficacité de l'azote (Hanson, 1995).

L'utilisation des zéolites naturelles pour l'amélioration de la qualité des sols peut être handicapée par leur prix trop élevé, ce qui explique qu'elle est parfois réservée à des productions à plus forte valeur ajoutée (horticulture et cultures maraîchères) et à des terrains de sport (golf et football notamment).

Les produits zéolitiques sont par ailleurs employés :

- comme substrats de cultures hors-sol (cultures dites "hydroponiques" ou "zéoponiques") ;
- comme substrats organiques et composts, en mélange avec des lisiers, fumiers et tourbe par exemple ;
- comme supports de semences (amélioration de la germination) ;
- comme additifs ou supports d'engrais (azotés, phosphatés, potassiques,...) et de produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides, pesticides), en tant qu'agents antimottants et en apportant un effet retard.

L'alimentation animale constitue le secteur d'utilisation des zéolites naturelles qui connaît la plus forte croissance (Hanson, 1995).

Elles entrent, à raison de 1 à 15 % selon les cas, dans la composition des rations alimentaires, et ont pour effet d'une manière générale (Mumpton, 1983 ; Holmes, 1994 ; Hanson, 1995) :

- d'améliorer l'assimilation des aliments : les zéolites agissent comme un tampon dans le système digestif de l'animal, emmagasinant l'azote sous forme d'ions ammonium et le restituant progressivement par échange ionique avec le sodium et le potassium. Ceci se traduit par une augmentation du taux de croissance et de la qualité des productions (viande, lait, oeufs...) ;

- d'améliorer l'état de santé des animaux : réduction des maladies gastro-intestinales et cardiaques, meilleure ossification du squelette, adsorption d'éléments toxiques (métaux lourds notamment), abaissement du taux de mortalité ; d'où une économie dans la consommation d'antibiotiques et d'autres médicaments ;
- d'améliorer les caractéristiques des déjections, qui sont plus sèches et moins odorantes, et par la même celles des fumiers qui peuvent être mieux valorisés en tant que fertilisants.

Les zéolites naturelles entrent dans les formulations d'aliments destinés à de nombreuses espèces animales, principalement les ruminants (veaux, vaches laitières, boeufs), les porcs et les volailles, et également les moutons, les chèvres, les lapins et les poissons.

Dans le cas des poules pondeuses par exemple, il a été démontré que l'ajout d'une zéolite calcique échangée dans les aliments se traduisait par des coquilles d'oeufs plus résistantes, une pondaison plus précoce, une production plus importante d'oeufs par animal et un meilleur état de santé (Loughbrough, 1993).

L'incorporation de zéolites naturelles dans les aliments pour animaux d'élevage est une pratique acceptée au Japon, à Cuba, en Bulgarie et en Hongrie, et qui tend à se développer lentement et régulièrement aux Etats-Unis et dans les pays de l'ex-URSS (Holmes, 1994), ainsi qu'en France. Cependant, elle n'est pas universellement autorisée par les réglementations en vigueur, les zéolites naturelles étant considérées, selon les cas, comme des matières premières, des additifs ou des médicaments. Aux Etats-Unis, le développement de cette application est contrarié par le fait que les zéolites naturelles sont classées parmi les médicaments par les autorités. Cette utilisation y est encore à ses débuts : moins de 3 000 tonnes de zéolites y ont été consommées en 1992 (Loughbrough, 1993).

Dans le secteur de l'élevage, les zéolites naturelles, du fait de leurs propriétés déshydratantes et désodorisantes, sont de plus utilisées pour l'assainissement de l'atmosphère des locaux et comme composants des litières. Cela a également pour effet d'améliorer le bien-être et l'état de santé des animaux.

En aquaculture, les zéolites naturelles sont utilisées en alimentation et pour l'épuration des eaux des systèmes qui fonctionnent en circuits fermés, notamment pour l'élimination de l'ammoniac. Ce composé, produit par la dégradation des aliments non consommés et par les déjections des poissons, peut, dans des environnements appauvris en oxygène et à des concentrations excédant quelques ppm, causer différents types de maladies et même la mort des poissons. Du fait de leur grande sélectivité pour l'ammoniac, les zéolites naturelles, notamment la clinoptilolite et la mordénite, sont employées pour la filtration des eaux des élevages intensifs de poissons, pêcheries et écloseries, ainsi que lors du transport des poissons où les problèmes liés aux taux d'ammoniac sont

exacerbés. Des graviers de zéolites naturelles sont utilisés dans les aquariums pour la même raison.

Il a été démontré qu'elles peuvent éliminer 97 à 99 % de l'ammoniac dans une eau où sa concentration n'est seulement que de 0,3 mg/l (Hanson, 1995).

Des systèmes d'adsorption mettant en oeuvre la mordenite naturelle sont employés au Japon pour améliorer l'oxygénation des eaux en pisciculture et au cours du transport des poissons (Holmes, 1994).

4.4. PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Compte tenu de leur capacité d'adsorption et d'échange cationique et de leur sélectivité vis-à-vis d'ions et de molécules indésirables (ammonium, métaux lourds et radionucléides notamment), les zéolites naturelles sont des matériaux actifs utilisés pour le traitement d'effluents liquides et gazeux et de déchets solides divers (urbains, agricoles, industriels, miniers et radioactifs), ainsi que pour le confinement de certains déchets.

L'emploi des zéolites naturelles dans le traitement par filtration des eaux usées d'origine urbaine a pour effet de réduire les teneurs en ammonium, en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, Ba,...), en substances chlorées, en phosphore, en azote, en composés organiques, en herbicides, et la DCO. Les ions ammoniac sont particulièrement toxiques pour différentes formes de vie aquatique, et ils contribuent à la prolifération rapide des algues et à l'eutrophisation des cours d'eau et des lacs.

L'adjonction de zéolites naturelles sous forme pulvérulente dans les boues des stations d'épuration permet d'en optimiser le traitement. Elle a tout d'abord comme effet d'améliorer l'activité biologique, ce qui se traduit notamment par un abaissement de la DCO, de la DBO et de la concentration en ammonium et en phosphore.

Les zéolites naturelles constituent en effet des supports bactériens idéaux qui permettent aux microorganismes de se fixer plus rapidement et, compte tenu de leur surface spécifique élevée et de l'apport qu'elles représentent en éléments nutritifs (Na, K, Ca, Mg), de se développer plus facilement. Ces matériaux ont également pour principaux effets :

- d'augmenter la vitesse de sédimentation des boues ;
- d'améliorer leurs caractéristiques (boues plus sèches et moins odorantes), ce qui facilite leur stabilisation ;
- de diminuer le temps de décomposition de l'azote ammoniacal (oxydation des ions ammoniac en nitrates par les bactéries nitrifiantes) ;

- d'améliorer la rétention des métaux lourds résiduels dans les boues, ce qui rend plus sûr l'emploi de ces dernières en agriculture.

Après utilisation, les matériaux zéolitiques peuvent être récupérés, déshydratés puis ré-employés, en tant qu'engrais azotés en agriculture ou que sous-produits enrichis en ammonium pour diverses applications (Holmes, 1994).

Les zéolites naturelles sont utilisées pour le traitement d'effluents liquides chargés en métaux lourds, issus d'industries particulièrement polluantes telles que la métallurgie et les industries de traitement des métaux ferreux et de base en général, et les fabriques de colorants. Compte tenu de la complexité de tels systèmes chimiques, le choix des produits zéolitiques spécifiquement adaptés nécessite une bonne connaissance des caractéristiques des effluents : concentration en ions métalliques à piéger, nature des cations en compétition, anions présents, conditions de pH et de eH (Hanson, 1995).

Après utilisation, les produits zéolitiques saturés sont :

- soit vitrifiés et encapsulés dans des ciments, pour garantir la sécurité de leur stockage ;
- soit récupérés pour recycler les métaux contenus : par ajout direct au concentré métallique entrant dans les fonderies, ou par extraction des métaux selon des procédés hydrométallurgiques.

Selon le même principe, les zéolites naturelles permettent de traiter les eaux d'exhaure minière, notamment dans le cas des sulfures métalliques. Dans les travaux miniers, l'eau interagit avec les sulfures pour former de l'acide sulfurique qui provoque une mise en solution des métaux lourds au niveau des roches encaissantes et des résidus miniers. Les zéolites naturelles, parfois associées à des matériaux tels que le carbonate de calcium ou la dolomie, contribuent à la fois à neutraliser le milieu et à précipiter les métaux lourds sous forme d'un produit granulaire rapidement stabilisé et facilement séché (Hanson, 1995).

Les zéolites naturelles se révèlent très efficaces pour le traitement et le confinement de déchets radioactifs.

Plusieurs produits zéolitiques, notamment la chabazite et la clinoptilolite, ont une grande aptitude à piéger sélectivement les radionucléides, notamment le césium (Cs^{134} et Cs^{137}) et le strontium (Sr^{90}), présents dans des solutions parfois fortement concentrées dans lesquelles plusieurs cations sont en compétition. Cela s'applique au traitement d'effluents liquides radioactifs issus de centrales nucléaires, au traitement de sites et de sols contaminés et de lixiviats de déchets, ainsi qu'au confinement de ces derniers (encapsulation de radioisotopes, constitution de barrières ouvragées et stockage profond *in-situ*). Les zéolites naturelles ont ainsi été employées dans de nombreux pays parmi lesquels les Etats-Unis, le Canada, l'ex-URSS, la Hongrie, l'Italie, la Grande-Bretagne et

le Japon (Holmes, 1994). Elles ont par exemple été utilisées, parfois associées à des zéolites synthétiques, pour la décontamination des sites de Three Mile Island aux Etats-Unis et de Chernobyl en ex-URSS, après les accidents des centrales nucléaires survenus respectivement en 1981 et 1986 (Holmes, 1994).

Après utilisation, les produits zéolitiques saturés sont vitrifiés, encapsulés dans un ciment et stockés définitivement, ou bien les radionucléides contenus sont éliminés par voie chimique et les zéolites réutilisées (Mumpton, 1983).

Des projets de stockage *in-situ* de déchets radioactifs sont actuellement à l'étude dans des formations géologiques contenant des zéolites naturelles, notamment au Japon et aux Etats-Unis. Le site de Yucca Mountain, dans le Nevada (USA), a été choisi en raison de la présence de roches ayant de fortes teneurs en clinoptilolite et en mordénite (tufs volcaniques altérés miocènes). Ces espèces zéolitiques, du fait de leur capacité d'échange cationique, peuvent retarder la migration des radionucléides en solution (par exemple Cs^+ , Sr^{2+} et Ba^{2+}), et elles sont également appropriées pour cette application compte tenu de leurs propriétés de déshydratation/réhydratation et de stabilité thermique à long terme (Vaniman et Bish, 1995).

Les zéolites naturelles sont des matériaux particulièrement efficaces pour le traitement d'effluents gazeux de diverses origines contenant des composés polluants, SO_2 notamment. Aux Etats-Unis, les émissions gazeuses des centrales thermiques au charbon présentent des concentrations relativement basses en SO_2 (environ 3 000 ppm), ce qui exclut les procédés d'épuration par lavage utilisant principalement la chaux.

Des systèmes d'épuration par lavage avec la chaux et/ou le bicarbonate de sodium, suivis par l'adsorption sur zéolites, permettent d'éliminer la plus grande partie du SO_2 . La clinoptilolite et la mordénite peuvent adsorber 200 mg de SO_2 par gramme de zéolite dans des conditions statiques, et 40 mg dans des conditions dynamiques, même en présence de faibles concentrations en SO_2 et de fortes teneurs en CO_2 . Ces zéolites naturelles sont particulièrement adaptées aux conditions de faible pH et de haute température qui caractérisent ces effluents gazeux (Holmes, 1994).

Les fonderies de minerais de sulfures métalliques tels que le cuivre produisent des effluents gazeux fortement chargés en SO_2 qui peuvent être traités avec les zéolites naturelles. La plupart des unités modernes de transformation du cuivre sont associées à des usines qui convertissent ce gaz en acide sulfurique, ce dernier pouvant être alors vendu comme sous-produit ou utilisé pour la lixiviation des minerais associés (Hanson 1995).

Les zéolites naturelles peuvent également être employées au cours de la gazéification du charbon (Holmes, 1994) :

- production industrielle de gaz naturel enrichi en oxygène, après adsorption sélective de l'azote contenu dans les émanations gazeuses issues de la combustion du charbon en profondeur ;
- traitement des effluents gazeux par adsorption, pour éliminer le SO₂ et les autres composés toxiques qu'ils contiennent.

4.5. SÉPARATION DES GAZ

Du fait de leur propriété d'adsorption sélective, les zéolites naturelles permettent de séparer différents composés gazeux, notamment l'azote et l'oxygène pour la production d'air enrichi en oxygène. Des procédés, conçus au Japon en particulier, ont par exemple permis de produire, par adsorption sélective de l'azote de l'air, un gaz contenant 95 % d'oxygène. Des unités de production d'oxygène utilisant les zéolites naturelles (mordénite principalement, également chabazite et clinoptilolite) sont en service, en Europe et au Japon, dans différents secteurs d'activité parmi lesquels les aciéries et les fonderies, l'industrie papetière, les unités de traitement secondaire des eaux usées urbaines (Holmes, 1994).

L'utilisation des zéolites naturelles pour la purification du gaz naturel, pollué et acide (chargé notamment en CO₂, SO₂ et H₂S) remonte à 1968. Elle a pour objet, en particulier, la production de gaz méthane provenant de la décomposition des déchets organiques d'origine urbaine (décharges d'ordures ménagères, stations d'épuration des eaux) et agricole (élevage). A titre d'exemple, un procédé d'adsorption utilisant les zéolites naturelles (chabazite et érionite du gisement de Bowie en Arizona) a permis, à Los Angeles, de produire environ 300 000 m³ de méthane à partir d'un gaz brut provenant d'un réseau d'assainissement des eaux, et contenant 50 % de méthane et 40 % de gaz carbonique (Holmes, 1994).

4.6. MACHINES THERMIQUES

Compte tenu de leur propriété unique d'adsorption et de désorption de l'eau (l'hydratation est exothermique et la déshydratation est endothermique) et de certains gaz, les zéolites sont des échangeurs de chaleur utilisés pour la production d'air conditionné, la réfrigération et le chauffage de l'eau.

Il a été démontré (Tchernev, 1978) qu'une tonne de zéolites naturelles incorporées dans des panneaux solaires ayant une surface au sol d'environ 20 m² peut produire une tonne d'air conditionné. La non linéarité de l'isotherme d'adsorption des zéolites se traduit par des rendements de refroidissement qui sont de 50 % supérieurs à ceux d'autres absorbants minéraux.

La déshydratation des zéolites durant la journée, et leur réhydratation durant la nuit, permettent des échanges énergétiques de plusieurs centaines de BTU par kilogramme de zéolite, ce qui est suffisant pour la climatisation de petits bâtiments et pour le fonctionnement de réfrigérateurs (Tchernev, 1978).

Des unités de réfrigération capables de produire 6 kWh pour une surface de collecteur de 1 m² (équivalent à environ 9 kg de glace par jour) ont été développées (Hanson, 1995).

Les zéolites naturelles peuvent adsorber de grandes quantités de gaz réfrigérants différents à une température proche de la température ambiante. Si ces matériaux sont alors chauffés dans un système fermé, elles désorbent ces gaz à des pressions considérablement supérieures et sont ainsi capables de remplacer le compresseur habituellement employé dans les systèmes de réfrigération et de pompe à chaleur. Le chauffage et le refroidissement en alternance des zéolites permet la désorption de grandes quantités de gaz réfrigérants à une pression élevée à laquelle se produit leur condensation. L'adsorption à basses pressions qui s'en suit provoque l'évaporation du liquide réfrigérant, d'où une baisse substantielle de la température (Tchernev, 1995).

Les champs d'application des procédés thermiques mettant en jeu les zéolites naturelles sont vastes (habitat, loisirs, transports), et ils paraissent potentiellement importants, en particulier pour les pays en voie de développement confrontés à des problèmes énergétiques et de conservation d'aliments et de médicaments (Holmes, 1994).

4.7. AUTRES SECTEURS D'UTILISATION

4.7.1. Dessiccateurs et produits absorbants et désodorisants

Les zéolites naturelles sont particulièrement appropriées pour contrôler les niveaux d'humidité dans des conditions de faible hygrométrie où les autres dessiccateurs sont moins efficaces. Elles sont par exemple employées (Holmes, 1994) pour le traitement de l'air humide, le séchage de gaz naturels et autres (dioxyde de carbone, fréon), et de composés chimiques organiques (xylène). Sous forme déshydratée, les zéolites naturelles sont des dessiccateurs (ou agents antimottants) utilisés dans les produits chimiques, phytosanitaires et fertilisants en particulier, ainsi que dans les aliments pour animaux.

Parfois mélangées avec d'autres produits (perlite expansée, carbonate de sodium, liants organiques), les zéolites naturelles sont des absorbants d'huiles.

De par leurs propriétés absorbantes et désodorisantes, elles entrent dans la composition de produits de consommation courante au niveau domestique : litières animales, épurateurs d'air ambiant, produits nettoyeurs, désodorisants pour chaussures, couches pour bébés, ...

4.7.2. Charges minérales

La clinoptilolite et la mordénite sont employées, notamment au Japon et en Hongrie, comme charges dans différents types de papiers, en substitution au kaolin et au carbonate de calcium. Ces produits ont une granulométrie inférieure à 10 µm et un indice d'abrasion inférieur à 3 % (Mumpton, 1983). Il s'agit de zéolites à haut degré de pureté (fort indice de blancheur notamment), rigoureusement sélectionnées, qui, tout en réduisant le coût des produits finis, en améliorent les caractéristiques : absorption d'encre, et donc aptitude à l'impression améliorée, diminution de la densité.

Cependant, certaines autres propriétés telles que la viscosité, la résistance à l'abrasion et la brillance (indice voisin de 80) en limitent l'usage pour cette application (Holmes, 1994).

Ce secteur d'utilisation n'apparaît viable que très localement, du fait de l'abondance des zéolites naturelles et de leur prix réduit, et reste donc très marginal à l'échelle mondiale. Il en est de même des charges zéolitiques pour peintures, résines, caoutchoucs, colles et matières plastiques qui sont employées dans quelques rares pays.

4.7.3. Catalyse et raffinage du pétrole

Compte tenu de leurs propriétés spécifiques régulières (canaux de grande dimension, surface spécifique interne et capacité d'adsorption élevées, les zéolites synthétiques sont les produits de loin les plus utilisés dans ce secteur.

Toutefois, des zéolites naturelles très pures, de type chabazite, clinoptilolite et mordénite, sont parfois employées, après traitement spécifique (traitement à l'acide, activation chimique), pour catalyser certaines réactions dans les industries pétrolières et pétrochimiques (Holmes, 1994). A titre d'exemple, une clinoptilolite naturelle ayant des performances comparables à celles de la zéolite synthétique ZSM-5 est employée, en Afrique du Sud, comme catalyseur en pétrochimie (Hanson, 1995).

4.7.4. Médecine

Les applications médicales effectives des zéolites naturelles sont encore extrêmement réduites et ne sont donc citées ici que pour mémoire. De nombreuses expérimentations dans ce secteur sont en cours dans le monde.

Les produits zéolitiques naturels sont utilisés en particulier comme agents abrasifs dans les pâtes dentifrices fluorées (maintien du fluor sous forme anionique), dans les poudres pour bébés (absorption de l'ammonium), et ils entrent dans la composition de médicaments (traitement de troubles gastro-intestinaux et d'ulcères, piégeage des radionucléides notamment).

5. ÉCONOMIE ET MARCHÉ

5.1. GÉNÉRALITÉS

Aborder la question de l'économie et du marché des zéolites naturelles nécessite de ne pas prendre en considération le secteur du bâtiment (pierres dimensionnelles et matériaux pouzzolaniques entrant dans la composition des ciments) qui est pourtant, et de loin, le premier consommateur de ces matériaux au niveau mondial (plusieurs millions de tonnes par an contre environ un million de tonnes par an pour toutes les autres applications). En effet, cette utilisation, qui remonte souvent à des périodes très anciennes, est typiquement locale et est strictement dépendante de l'existence de ressources en matériaux zéolitiques abondantes et facilement exploitables.

A cette exception près, les zéolites naturelles sont des produits minéraux relativement nouveaux, qui n'ont suscité un intérêt économique réel qu'à partir de 1960.

Dans les années 1970, les zéolites naturelles ont été victimes de leur réputation, ce qui a freiné le développement de leurs utilisations. En effet, la clinoptilolite, présente en grande quantité dans de vastes gisements, était présentée comme un produit à employer universellement pour toutes les applications, sans que ne soient prises en compte les propriétés spécifiques de chaque minéral, et au détriment des autres espèces zéolitiques reconnues dans des gisements très dispersés et de taille moindre (Hanson, 1995). Quelques échecs ont suivi.

Aujourd'hui encore, le marché des zéolites naturelles n'est pas établi de façon formelle, et le volume des échanges au niveau international reste faible, inférieur à 10 % de la consommation mondiale.

Ceci est en partie dû à la forte incidence des coûts de transport sur le prix des produits zéolitiques, qui sont relativement peu chers à leur sortie de l'usine.

La plus grande partie de la consommation est donc encore limitée aux pays producteurs, et les produits exportés sont principalement destinés aux applications les plus pointues techniquement, dans le secteur de la protection de l'environnement par exemple.

Du fait de la gamme très étendue des applications, les zéolites naturelles approvisionnent des marchés très diversifiés, solidement implantés dans quelques pays. C'est le cas de Cuba, du Japon, de certains états de l'ex-URSS et, apparemment, de la Chine, qui ont développé de véritables industries à partir des applications des zéolites naturelles, tirant ainsi profit de la disponibilité de ressources nationales, du prix peu élevé des matériaux, et de l'adaptation des produits en fonction des applications spécifiques.

Les zéolites naturelles sont les minéraux industriels les plus utilisés à **Cuba**. Les autorités de ce pays ont lancé, en 1985, un important programme national de valorisation de ces matériaux portant sur la production, la recherche technologique pluridisciplinaire et la commercialisation. Le développement des applications a d'abord concerné, compte tenu de la demande intérieure, l'agriculture (cultures maraîchères hors sol notamment), puis s'est rapidement étendu à d'autres secteurs tels que l'élevage, le traitement d'effluents liquides et gazeux, l'énergie et le bâtiment.

En 1990, Cuba était le premier pays producteur et consommateur de zéolites naturelles dans le monde : environ 10 % de la production, qui s'élevait alors à 600 000 t, était exportée, et la consommation cubaine concernait essentiellement l'agriculture et l'industrie cimentière (Marteau et Rocher, 1995).

Au **Japon**, le marché des zéolites naturelles est particulièrement diversifié dans les secteurs agricoles, industriels et des produits de consommation courante. En 1990, la consommation, qui y était d'environ 141 000 t, se répartissait ainsi (Minato, 1994) :

- conditionnement des sols :	
. sols de rizières et d'élevages :	28,3 %
. terrains de golf :	21,2 %
- litières pour animaux domestiques :	17,0 %
- alimentation animale :	11,3 %
- additifs aux fumiers :	7,1 %
- charges pour papiers :	2,5 %
- absorbants de gaz et échangeurs d'ions :	2,0 %
- autres applications :	10,6 %

Les ventes des produits zéolitiques en **Amérique du Nord** sont réalisées principalement dans les secteurs de l'agriculture et des litières pour animaux domestiques (Holmes, 1994), avec toutefois l'émergence d'applications dans celui de la protection de l'environnement.

La consommation aux **Etats-Unis** se situait entre 35 000 et 40 000 t en 1994. Les principaux marchés approvisionnés par la société Teague Mineral Products cette même année étaient ceux de l'alimentation animale (32 %), du traitement des déchets toxiques (26 %) et des supports de fongicides (22 %). La production de la société St Cloud Mining Co. était pour sa part destinée à 60 % aux litières pour animaux domestiques, à 20 % à l'alimentation animale et à 20 % à l'épuration des eaux (Hanson, 1995).

Au **niveau européen** en général, le secteur de l'agriculture au sens large (incluant l'élevage et l'aquaculture) prédomine toujours nettement, malgré la part de plus en plus significative prise par des applications technologiques en ingénierie de l'environnement.

Virtuellement, compte tenu des propriétés des zéolites naturelles et de l'étendue des applications auxquelles elles s'adressent, la consommation de produits zéolitiques devrait être beaucoup plus importante qu'elle ne l'est à l'heure actuelle.

Il y a encore peu de temps, les zéolites naturelles étaient des matériaux industriels simplement broyés et ensachés avant l'expédition aux consommateurs. La plupart des producteurs ont adopté aujourd'hui une démarche différente qui vise à fournir des produits avec une valeur ajoutée, soigneusement caractérisés (minéralogie, propriétés physico-chimiques, granulométrie), ayant parfois fait l'objet de traitements appropriés, afin de satisfaire les exigences des utilisateurs pour des applications spécifiques.

On considère aujourd'hui que la production est le plus souvent globalement bien adaptée aux marchés (ressources importantes à l'échelle mondiale, procédés de traitement éprouvés, prix compétitifs, nombreux travaux de recherche fondamentale et appliquée) et que le développement de la consommation des zéolites naturelles est conditionné par une meilleure approche au niveau du marketing, notamment par la sensibilisation et l'information des utilisateurs d'un point de vue technique et économique.

Les zéolites naturelles doivent en effet pour cela pénétrer des marchés dans lesquels d'autres produits ou technologies sont employés, certains de ces marchés, dans le secteur de l'agriculture en particulier, étant considérés comme à priori réticents à adopter de nouveaux produits (Hanson, 1995).

A l'échelle mondiale, la consommation de zéolites naturelles devrait connaître, à court terme (période 1996-2000), une croissance lente et régulière, et, à plus longue échéance, les secteurs qui devraient enregistrer le plus fort développement sont ceux de l'agriculture (amendement des sols, supports de cultures et de fertilisants) et de l'élevage (aquaculture, alimentation animale), potentiellement très importants, et ceux liés à la protection de l'environnement et à l'énergie. L'augmentation du prix de l'énergie et des besoins en matière de protection de l'environnement, notamment du fait des contraintes réglementaires, pourraient à l'avenir induire une croissance très significative de la consommation de zéolites naturelles.

En Amérique du Nord, le marché des zéolites naturelles devrait se développer principalement dans les secteurs du traitement des effluents urbains et des sols pollués, des produits désodorisants, des litières pour animaux domestiques, du traitement et du confinement des déchets radioactifs (Holmes, 1994).

5.2. PRODUCTION MONDIALE

Le très net regain d'intérêt des milieux industriels pour les applications des zéolites naturelles, observé au niveau international depuis 1980, s'est notamment traduit par la mise en évidence de nombreux nouveaux gisements. L'exploitation de certains d'entre eux a débuté très récemment (période 1993-1995), en particulier en Argentine (1 gisement), en Australie (1 gisement), au Canada (2 gisements), en Equateur (1 gisement), en Indonésie (plusieurs gisements), en Iran (2 gisements) et en Nouvelle-Zélande (2 gisements).

Cuba a connu un développement extrêmement important de la production de zéolites naturelles dans les années 1980, grâce à la mise en exploitation de quatre gisements principaux. La production annuelle de ce pays, qui était de 20 000 t en 1985, atteignait 600 000 t en 1990 (Marteau et Rocher, 1995).

La production, et par conséquent la consommation, mondiale de matériaux zéolitiques n'est pas connue de façon précise, pour les principales raisons suivantes :

- les informations relatives à certains pays connus pour être producteurs sont totalement manquantes ;
- les teneurs en zéolites naturelles prises en compte pour qualifier les matériaux de zéolitiques sont fort variables ;
- l'irrégularité des besoins de certains marchés peut entraîner une grande fluctuation de la production d'une année à l'autre, voire son arrêt complet ;
- les productions annoncées dans certains pays incluent ou non, selon les cas, celles qui concernent le secteur du bâtiment (pierres dimensionnelles et matériaux pour ciments), qui est un très important consommateur de matériaux zéolitiques.

Pour illustrer ce dernier point, il apparaît que 95 % des matériaux zéolitiques produits en Chine, sur un total de 2 à 3 Mt/an, sont utilisés comme additifs pour ciments, et qu'une proportion comparable de la production italienne, qui s'élève au total à environ 3 Mt/an, concerne la fabrication de pierres dimensionnelles, notamment en Campanie (C. Colella, communication personnelle).

Par ailleurs, la production actuelle de certains pays est exclusivement destinée au secteur du bâtiment. C'est le cas en particulier :

- de l'Allemagne : tufs volcaniques (à chabazite, phillipsite et analcime) dans la région rhénane (Bonn et Laacher See) utilisés comme pierres de construction et matériaux pouzzolaniques, et roches zéolitiques (à clinoptilolite) dans la région de Hanovre employées pour la fabrication de ciments ;

- de la Grèce : roches zéolitiques (à clinoptilolite) exploitées dans la région de Metaxades (Evros County) pour la production de pierres de construction ;
- du Mexique et d'Antigua (pierres dimensionnelles).

De ce fait, les données détaillées ci-après relatives à la production et aux gisements (tabl. 6 et 7) ne prennent pas en compte le secteur du bâtiment, pour lequel la production mondiale annuelle est de plusieurs millions de tonnes, et peut être supérieure à 10 Mt.

D'après les données publiées et les estimations les plus récentes, la production mondiale de zéolites naturelles, hors secteur du bâtiment, est dominée par Cuba, le Japon, la Corée du Sud et la Russie, pays qui en produisent entre 100 000 et 200 000 t annuellement chacun (tabl. 6). Ils sont immédiatement suivis par la Chine, les Etats-Unis et différents pays d'Europe centrale (Slovaquie, Bulgarie, Hongrie). L'inventaire des productions nationales présenté dans le tableau 6, qui inclut quelques autres pays, aboutit à une production totale de l'ordre de 800 000 t/an. En prenant en compte les pays producteurs non répertoriés dans ce tableau -tels que l'Argentine, le Canada, la Croatie, l'Equateur, la Géorgie et la Yakoutie (ex-URSS), la Jordanie, la Mongolie, la Nouvelle-Zélande, la Slovénie, la Thaïlande, la Turquie et l'Ukraine notamment- il semblerait que la production mondiale de zéolites naturelles, hors secteur du bâtiment, se situe aux alentours de 1 Mt/an.

Ceci est cohérent avec une estimation récemment publiée (Holmes, 1994) et semble indiquer que cette production est restée globalement stable ces dernières années puisqu'elle se situait entre 800 000 et 1 Mt en 1991 (Holmes, 1994).

La production de zéolites naturelles est irrégulièrement répartie d'un point de vue géographique à l'échelle mondiale : elle se situe principalement en Amérique du Nord, Europe centrale et orientale et Extrême Orient, et est très peu développée en Amérique du Sud (Argentine et Equateur) et en Afrique (un seul gisement exploité, en Afrique du Sud).

A Cuba, la capacité de production est très importante : elle était de l'ordre de 600 000 t/an en 1992 et pourrait avoir atteint aujourd'hui 1 Mt/an (Marteau et Rocher, 1995). Compte tenu des difficultés économiques rencontrées par ce pays, notamment au niveau énergétique, la production effective y serait nettement inférieure, de l'ordre de 150 000 à 200 000 t/an, ce qui ferait néanmoins de Cuba l'un des tous premiers pays producteurs et consommateurs de zéolites naturelles au monde, avec le Japon et la Corée du Sud. Une faible partie de cette production est exportée en Amérique du Sud (Colombie, Venezuela et Brésil) et en Europe de l'Ouest (Espagne, France et Italie notamment).

Pays	Production annuelle (t)	Année
Cuba	150 à 200 000	1994
Japon	150 000	1994
Corée du Sud	141 000	1991
Russie	100 000	1994
Chine	70 000	1993
Etats-Unis	53 000	1994
Slovaquie	40 000	1994
Bulgarie	15 000	1994
Hongrie	15 000	1994
Iran	12 000	1994
Indonésie	4 à 5 000	1994
Italie	4 000	1994
Australie	2 500	1994
Yougoslavie	2 000	1994
Azerbaïdjan	1 500	1994
Afrique du Sud	1 000	1994
Roumanie	1 000	1994

Sources des données : Holmes, 1994 ; Minato, 1994 ; Griffiths, 1995 ; Hanson, 1995 ; données BRGM inédites, 1995.

Tabl. 6 - Principales productions nationales, connues ou estimées, de zéolites naturelles, hors secteur du bâtiment.

La production de zéolites naturelles au **Japon**, qui était réalisée par plus de 14 sociétés en 1987, est exclusivement destinée à la consommation nationale et aucune importation n'est enregistrée. Ces matériaux y sont utilisés, depuis 1949, dans une gamme très étendue d'applications et ce pays est un des leaders mondiaux en ce qui concerne le développement des technologies mettant en jeu les zéolites naturelles (Holmes, 1994 ; Minato, 1994).

A l'instar de Cuba, la **Chine** a une capacité de production très élevée (800 000 à 900 000 t/an) alors que la production réelle semble beaucoup plus restreinte, de l'ordre de 70 000 t/an (Griffiths, 1995), apparemment hors secteur du bâtiment. Une partie de celle-ci est exportée jusqu'en Europe de l'Ouest. Le premier gisement a été découvert en Chine en 1972, et plus de 300 indices de zéolites naturelles, répartis dans la quasi totalité des provinces et régions autonomes du pays, ont été depuis mis en évidence. Environ 80 gisements y sont aujourd'hui régulièrement exploités, à différentes échelles, et la production totale annuelle (clinoptilolite et mordénite principalement), comprise entre 2 et 3 Mt, est, comme cela a été évoqué précédemment, en plus grande partie destinée à l'industrie cimentière (Zhang Quanchang, 1994).

La partie occidentale des **Etats-Unis** recèle plusieurs centaines d'indices de zéolites naturelles. Les ressources en clinoptilolite, érionite et mordénite y sont très importantes alors que celles en chabazite et phillipsite sont plus limitées. Les principaux gisements exploités sont situés dans les états de l'Arizona, de Californie, de l'Idaho, du Nevada, de l'Oregon et du Texas (Holmes, 1994). La production est assurée par une dizaine de sociétés, les plus importantes (Hanson, 1995) étant St Cloud Mining Co. (production 1994 : 21 000 t), Teague Mineral Products et Zeotech Corporation (production 1993 : 26 500 t).

La production européenne de zéolites naturelles est nettement dominée par les pays d'**Europe centrale et orientale** qui ont développé de nombreuses applications de ces matériaux, qui restent néanmoins majoritairement utilisés dans le bâtiment, en tant que constituants des ciments, et dans l'agriculture. C'est notamment le cas de l'ex-URSS et de pays tels que la Russie, la Géorgie et l'Ukraine. Des productions sont également mentionnées en Azerbaïdjan et en Yakoutie. La production de la Russie a, semble-t-il, nettement diminué ces dernières années, du fait de la rupture des marchés d'Etat, et elle se situerait actuellement aux environs de 100 000 t/an. Une même évolution a été constatée en Bulgarie, Roumanie et Yougoslavie du fait du contexte économique général de ces pays. La production s'est par contre maintenue à un niveau très significatif dans les pays qui ont entretenu des échanges commerciaux importants avec des pays d'Europe occidentale. C'est en particulier le cas de la Slovaquie qui exporte l'essentiel de sa production en Suisse.

Les informations générales (localisation, société exploitante, type de matériaux et secteurs d'utilisation) relatives aux principaux gisements de zéolites naturelles exploités dans le monde, et correspondant à des matériaux non exclusivement destinés au secteur du bâtiment, sont consignées dans le tableau 7.

Des gisements de zéolites naturelles d'intérêt économique potentiel, encore inexploités à une échelle industrielle, ont été notamment identifiés dans les pays suivants :

- Chili,
- Egypte,
- Espagne : province d'Almeria (région de Cabo de Gata : mordénite associée à bentonite) et région de Madrid (zéolites associées à bentonite),
- Grèce : Evros County (région de Metaxades : clinoptilolite) et île de Milos (région de Vani : clinoptilolite),
- Kenya : région du lac Magadi,
- Mexique : état de Sonora,
- Philippines,
- Pologne,
- Tanzanie : région du lac Natron.

Pays	Région	Localité	Société	Type de matériaux	Utilisations
Afrique du Sud	Province du Natal, Nord Zululand	Hluhluve	Pratley Perlite Mining Co. Pty. Ltd.	Clinoptilolite (80-90 %) (associée à perlite et bentonite)	Filtration des eaux et autres applications pour l'échange cationique, alimentation animale
Argentine			Cristamine SA	Clinoptilolite	Alimentation animale
Australie	New South Wales	Escott	Zeolite Australia Ltd.	Clinoptilolite (> 60 %)	Agriculture, élevage (alimentation, litières), traitement de déchets
Bulgarie	Nord-Est Rhodopes	Beli Plast et Dobrovoletz	Bentonite JsC	Clinoptilolite (50-80 %)	Ciments principalement (additifs pouzzolaniques), agriculture (amendement), élevage (alimentation, assainissement des locaux), dessiccateurs, épuration des eaux
			Zeorex Int. Ltd.		
			Ecotech		
Canada	Colombie Britannique	Ranchland, près de Cache Creek	Mountain Minerals Co. Ltd.	Clinoptilolite	Agriculture
		Sunday Creek, près de Princeton	Canmark International Resources Inc.	Clinoptilolite	
Chine	Anhui	Nanling	Anhui Nanling Jiafa Zeolites Mine	Clinoptilolite (c. a. p. : 200 000 t)	
	Henan	Xinyang	Henan Xinyang Shangtianti Non-Metals Mine	Clinoptilolite (c. a. p. : 300 000 t)	
	Jilin	Jiutai	Jilin Jiutai Zeolite Mine	Clinoptilolite (brute et poudre) (c. a. p. : 180 000 t)	
	Yunnan	Yanshan	Yunnan Yanshan Feed Additive Works	Clinoptilolite (c. a. p. : 40 000 t)	Alimentation animale
	Zhejiang	Jinyun	Jhejiang Jinyun 726 Works		Mordénite et clinoptilolite
Ninghai		Ningbo Shuanglong Zeolites Co.		Clinoptilolite (c. a. p. : 60 000 t)	
Croatie	près de Zagreb	Donje Jesenje	(2 sociétés)	Clinoptilolite	

Tabl. 7 - Principaux gisements de zéolites naturelles exploités dans le monde.

Pays	Région	Localité	Société	Type de matériaux	Utilisations
Cuba	Prov. de Villa Clara	Tasajeras	PCE de Las Villas	Clinoptilolite et heulandite	Agriculture, traitement des eaux usées, purification des gaz, ciments, catalyse,...
	Prov. de Holguin	San Antonio			
	Prov. de Camagüey	Najasa			
	Prov. de La Havane	La Pita			
	Prov. de Santiago de Cuba	Palmarito	PCE de Oriente	Mordénite	(Usages locaux divers)
Etats-Unis	Arizona	Wickenburg		Clinoptilolite	Absorbants
			GSA Resources Inc.	Clinoptilolite et Chabazite	
		Bowie	Plusieurs Sociétés dont Union Carbide Corporation	Chabazite (60-85 %) et ériomite	Absorbants, traitement des gaz, hydrocarbures et effluents pollués
	Californie	Barstow, Opal Mountain	Steelhead Specialty Minerals Co.	Clinoptilolite	Amendement des sols et autres applications agricoles
		Mud Hills, près de San Bernardino			Désodorisants
	Californie et Nevada	Ash Meadows	ZeoLogic	Clinoptilolite (≥ 80 %)	Aquaculture, traitement des eaux usées
	Idaho	Castle Creek District (Owyhee County)	Double Eagle Petroleum and Mining Company	Clinoptilolite (> 90 %)	Agriculture et industrie
			Teague Mineral Products	Clinoptilolite	Aquaculture, désodorisants
		Sheaville	Teague Mineral Products	Clinoptilolite (90-95 %)	Alimentation animale, traitement des déchets, supports de produits phytosanitaires,...
	Idaho et Oregon	Chrisman Hill	Teague Mineral Products	Clinoptilolite	
	Oregon	Succor Creek	Teague Mineral Products	Clinoptilolite	Litières pour animaux domestiques, désodorisation
	Nouveau Mexique	Winston (Sierra County)	St Cloud Mining Co.	Clinoptilolite et heulandite	Litières pour animaux domestiques, alimentation animale, épuration des eaux

Tabl. 7 (suite) - Principaux gisements de zéolites naturelles exploités dans le monde.

Pays	Région	Localité	Société	Type de matériaux	Utilisations
Etats-Unis (suite)	Texas	Tilden	Zeotech Corporation	Clinoptilolite (60 %) et smectite (20-30 %)	Litières pour animaux domestiques (mélange zéolite - bentonite), absorbants, alimentation animale
	Utah	Pine Valley	Steelhead Specialty Minerals Co.	Phillipsite	Traitement de déchets radioactifs
Hongrie	Tokaj Mountains	Mad-Suba	Geoproduct Zeotrade Ltd.	Clinoptilolite (65-95 %)	Alimentation animale, filtration des eaux, traitement d'effluents industriels et urbains
	Zemplen Mountains	Mad-Harcsa		Mordénite	
Indonésie	Sumatra : province de Lampung	Mt. Ratai et Tarahan		Clinoptilolite	Alimentation pour bétail, absorbants, supports de fertilisants
		Sud de Panjung		Clinoptilolite	Aquaculture
	Est Java	Malang		Clinoptilolite et mordénite (50-85 %)	Agriculture, bâtiment
Iran	Partie centrale		Azarcylinder	Clinoptilolite (~ 95 %)	
	Près frontière Turquie				
Italie	Grosseto	Sorano	Mineraria del Mediterraneo Italia Srl	Chabazite et phillipsite	Filtration des eaux, alimentation animale
	Campanie et Latium		Plusieurs sociétés dont Litos Srl	Phillipsite (50-55 %) et chabazite (5-10 %)	Diverses applications industrielles et agricoles
Japon	Akita Prefecture	Fatatsui-machi	Sun Zeolite Ind. Co. Ltd.	Clinoptilolite	Agriculture
		Yagisawa	Shinshin Development Co. Ltd.	Mordénite et montmorillonite	Alimentation animale, bâtiment
	Fukushima Prefecture	Ten'ei-mura	Asahikasei Kougyo Co.	Mordénite	Adsorption
	Yamagata Prefecture	Itaya	Zeekrite Chemical and Mining Co. Ltd.	Clinoptilolite et mordénite (production ≥ 60 000 t/an)	Charges pour papier, agriculture
			Nippon Kasseihakudo Co. Ltd.	Clinoptilolite et bentonite	Matière première pour la fabrication de zéolites synthétiques A
	Hokkaido	Choomambe	Hamamich Kohsan Co. Ltd.	Zéolites et montmorillonite	Agriculture

Tabl. 7 (suite) - Principaux gisements de zéolites naturelles exploités dans le monde.

Pays	Région	Localité	Société	Type de matériaux	Utilisations
Roumanie	Salaj District	Mirsid	Cominex	Clinoptilolite (65 %)	Supports de pesticides
	Nord de Cluj, près de Dabica	Piglisa		Clinoptilolite (60 %)	
Russie	Amur (Est Sibérie)	Kulikovskoye		Clinoptilolite	
Slovaquie	Partie orientale	Nizny Hrabovec	K. Z. K.	Clinoptilolite (50-60 %)	Agriculture, traitement d'effluents liquides et gazeux
Slovénie		Zaloska Gorica		Clinoptilolite	Agriculture, additifs pour ciments
Turquie	Izmir		INCAL	Clinoptilolite (92 %)	
Ukraine	Transcarpathes	Sokirnitsa		Clinoptilolite (60 %)	
	Khust	Lipcha		Mordénite (75 %) et clinoptilolite (25 %)	Alimentation animale, supports de cultures maraîchères
Yougoslavie	Sud de la Serbie	Zlatokop (Vranska Banja)	Nemetali	Clinoptilolite (80-90 %)	Ciments, autres applications agricoles et industrielles

c.a.p. : capacité annuelle de production.

Sources des données : Rocci, 1987 ; Holmes, 1994 ; Le Berre *et al.*, 1994 ; Minato, 1994 ; Samajova et Kuzvart, 1994 ; Griffiths, 1995 ; Hanson, 1995 ; Marteau et Rocher, 1995 ; Données BRGM non publiées.

Tabl. 7 (suite) - Principaux gisements de zéolites naturelles exploités dans le monde.

Les réserves sont importantes à l'échelle mondiale, en particulier en Europe centrale et orientale, aux Etats-Unis (états de l'Ouest), à Cuba et en Chine.

En Chine, dans un important gisement récemment découvert dans la région de Cenxi (région autonome de Guangxi Zhuang), les réserves prouvées avoisinent 10 Mt et les réserves probables sont de près de 30 Mt (Hanson, 1995). A Cuba, les réserves prouvées et techniquement évaluées, exploitables à ciel ouvert, pour des matériaux à fortes teneurs en zéolites, sont de l'ordre de 300 Mt, et les réserves estimées en matériaux ayant des teneurs moyennes supérieures à 45 % sont de 700 Mt (Marteau et Rocher, 1995).

5.3. CONSOMMATION FRANÇAISE

La France ne produit pas de zéolites naturelles et aucun gisement d'intérêt économique n'y a été mis en évidence.

La nomenclature douanière en vigueur dans notre pays ne permet pas de connaître l'origine et le volume des importations dans la mesure où les zéolites naturelles ne correspondent pas à une position spécifique.

D'après les informations en notre possession, les produits zéolitiques importés et utilisés en France sont de différentes natures et origines : la clinoptilolite provient de Cuba, des Etats-Unis, de Hongrie et de Turquie, et la chabazite et la phillipsite sont d'origine italienne.

La consommation française de zéolites naturelles, bien qu'encore relativement modérée, a connu une forte augmentation ces dernières années. Au tout début des années 1990, elle se situait aux alentours de 1 000 t/an et était destinée essentiellement à des essais dans des secteurs d'application très variés.

En 1994 et 1995, la consommation nationale s'élevait à environ 7 500 t/an, et concernait essentiellement, pour près de 85 %, le secteur de l'élevage (aliments pour volailles et vaches laitières, assainissement des litières et des locaux), le complément correspondant à divers autres secteurs parmi lesquels l'agriculture, l'horticulture, le traitement des effluents liquides et l'aquariophilie.

5.4. PRIX

D'une manière générale, le prix des produits zéolitiques dépend de différents facteurs parmi lesquels les propriétés physico-chimiques et le degré de pureté, l'origine et le mode de transport, le type de traitement appliqué, le conditionnement et les quantités achetées.

Aux Etats-Unis, le prix est principalement fonction du type et du degré de traitement qui doit être réalisé pour satisfaire aux exigences et spécifications des applications. Les coûts d'extraction sont généralement assez faibles, allant habituellement de 3 à 6 \$/t, excepté dans les cas où une exploitation très sélective est nécessaire. La plupart des zéolites naturelles vendues pour des applications en agriculture et dans l'industrie ont un prix bas, couramment compris entre 30 et 70 \$/t pour les produits dont la granulométrie est inférieure à 40 mesh, et entre 50 et 120 \$/t pour les produits broyés ayant une granulométrie comprise entre 40 et 325 mesh.

Les produits de consommation courante tels que les litières pour animaux domestiques, les matériaux pour le transport des poissons et l'aquariophilie, et les désodorisants sont habituellement vendus au détail à des prix allant de 0,50 à 4,50 \$/kg.

Les produits zéolitiques destinés à des applications industrielles très spécifiques, telles que la filtration d'effluents radioactifs ou la catalyse dans le raffinage du pétrole, peuvent atteindre des prix allant jusqu'à plusieurs milliers de dollars la tonne (Holmes, 1994).

Les prix des principaux produits commercialisés en France, dont les propriétés physiques et chimiques sont présentées dans le tableau 4, sont consignés dans le tableau 8.

Type de produit	Origine	Prix (FF/t)	Granulométrie	Quantité	Autres caractéristiques
Clinoptilolite (70 %)	Cuba	~ 1 000	0-150 μ m	Toutes quantités	Prix départ usine France
Clinoptilolite (90 \pm 5 %)	Etats-Unis	2 500	< 0,425 mm avec les fines	> 18 t	En sacs de 20 kg palettisés, prix départ usine France
		3 000	0,8-2,5 mm		
		4 900	0,5-0,9 mm		
Clinoptilolite (70-85 %)	Hongrie	2 000	2-5 mm, 1-2 mm et 100-400 μ m	1 t (palette)	Prix départ usine France
		3 000		40 kg (sac)	
		5 500	< 60 μ m	1 t (palette)	
		6 000		40 kg (sac)	
Clinoptilolite (> 80 %)	Roumanie et	800	2-5 mm et 1-2 mm	De l'ordre de 1 000 t	En big-bags, prix CIF France
		2 000		22 t (camion)	En vrac, prix rendu client France
	Turquie	2 500-3 000		De l'ordre de 1 t	En sacs, prix départ usine France
Clinoptilolite (70-80 %)	Turquie	2 000	Toutes granulométries	25 t (camion)	En vrac, prix départ usine France
Chabazite (70 %)	Italie	2 000	Toutes granulométries	25 t (camion)	En vrac, prix départ usine France
Phillipsite (70 %)	Italie	1 200-1 300	~ 60 μ m	\leq 25 t (camion)	En sacs, prix départ usine France

Tabl. 8 - Prix de quelques produits zéolitiques vendus en France en 1995.

6. PRODUITS DE SUBSTITUTION

Bien qu'elles aient une même structure cristalline que leurs équivalents naturels, les **zéolites synthétiques** (ou tamis moléculaires) sont d'un coût nettement supérieur (généralement 2 à 10 fois supérieur à celui des zéolites naturelles) et possèdent des propriétés intrinsèques particulières qui les différencient des premiers (tabl. 9) :

- produits monominéraux,
- pores et canaux de plus grandes dimensions,
- capacités d'adsorption et d'échange cationique supérieures,
- pureté chimique (un seul type de cation échangeable).

Les zéolites synthétiques sont fabriquées à une échelle industrielle par des réactions chimiques en autoclaves, à des températures et des pressions très rigoureusement contrôlées.

Ces propriétés, qui sont remarquablement constantes et qui dépendent des paramètres choisis lors de leur élaboration, les rendent particulièrement bien adaptées et performantes pour des applications où elles sont largement utilisées : les détergents, la catalyse dans le raffinage du pétrole et l'adsorption.

La zéolite synthétique A entre dans la composition des poudres détergentes où elle se substitue aux tripolyphosphates qui sont responsables de l'eutrophisation à grande échelle des cours d'eau et des lacs. Du fait de sa capacité d'échange cationique très élevée (CEC théorique égale à 7 meq/g), la zéolite A est particulièrement efficace pour échanger les ions sodium qu'elle contient par les ions calcium présents dans les eaux dites "dures". Les ions calcium étant ainsi éliminés, l'efficacité des agents composant les détergents est augmentée, tandis que les ions sodium restent en solution dans les eaux. Les zéolites synthétiques sont également employées pour catalyser de nombreux types de réactions dans les industries pétrolières et pétrochimiques, par exemple pour l'élimination de l'eau et du dioxyde de carbone dans les hydrocarbures gazeux, pour la purification des hydrocarbures chlorés et fluorés et pour la production de combustibles liquides à indice d'octane élevé, à partir d'une large gamme de molécules organiques simples (Holmes, 1994).

Elles sont par ailleurs utilisées, en tant que tamis moléculaires, dans des industries très diverses, pour des applications mettant en jeu des propriétés d'adsorption et de déshydratation.

La production de zéolites synthétiques est réalisée essentiellement en Amérique du Nord, en Europe de l'Ouest et au Japon. En 1992, la consommation mondiale, qui était de 1 273 000 t, se répartissait ainsi (Rock, 1993) : détergents : 89 %, catalyseurs : 8 %, adsorbants et dessiccateurs : 3 %.

Propriétés	Zéolites naturelles	Zéolites synthétiques
Disponibilité	Limitée à 8 ou 9 espèces : analcime, clinoptilolite, mordénite, phillipsite, ériónite et chabazite (également laumontite et ferriérite).	Nombreux types disponibles, fabriqués à partir de matériaux bruts peu coûteux.
Pureté	Généralement impures. Gisements stratifiés contiennent des mélanges. Gisements recélant des zéolites utilisables de grande pureté limités. Contenus en cations complexes. Impuretés indésirables (telles que le fer) courantes.	Espèces pures fabriquées. Autres formes cationiques obtenues par échange cationique.
Taille des pores	Limitée. Dimension la plus grande des pores dans la chabazite et l'ériónite restreint l'adsorption aux n-paraffines.	Disponibles de 3 Å à 8 Å. Adsorbent les grosses molécules en catalyse et adsorption, ou rejettent les petites molécules en séparation par adsorption.
Volume des pores (capacité d'adsorption)	Limité. Seules la chabazite et l'ériónite ont un volume poral élevé.	Jusqu'à 50 % en volume.
Activité catalytique	Limitée du fait de la petite dimension des pores et de la présence d'impuretés.	Vaste applicabilité.

Tabl. 9 - Propriétés comparées des zéolites naturelles et synthétiques (d'après Breck, 1983).

Pour l'essentiel, les marchés pourvus par les zéolites sont donc très différents selon que celles-ci sont naturelles ou synthétiques, et ces produits apparaissent plutôt complémentaires que concurrents. Aujourd'hui, les zéolites naturelles, après des traitements qui permettent d'améliorer certaines de leurs propriétés, ne viennent se substituer aux zéolites synthétiques que marginalement, pour quelques applications spécifiques. Les produits zéolitiques naturels sont ainsi employés dans les détergents (matériaux à haut degré de pureté, indice de blancheur élevé et faible densité), comme catalyseurs dans les industries pétrolières et pétrochimiques (cf. paragraphe 4.7.3.), et surtout pour le séchage et la purification des gaz acides. Ceci est en particulier vrai dans les pays dont la production de zéolites synthétiques est faible ou inexistante (Cuba, Europe centrale et orientale par exemple). D'autre part, certaines applications font parfois appel à des mélanges de zéolites naturelles et synthétiques (traitement de gaz et d'effluents liquides radioactifs par exemple).

Les zéolites naturelles sont plus performantes que leurs équivalents synthétiques pour quelques applications, par exemple pour le traitement des effluents radioactifs (adsorption du césium et du strontium) et dans des milieux très acides (Holmes, 1994).

Les principaux produits de substitution, naturels et artificiels, aux zéolites naturelles, pour les applications dans lesquelles elles sont le plus employées, hors pierres de construction, sont mentionnés dans le tableau 10. L'utilisation des zéolites naturelles dépend de la disponibilité des produits et de leur prix, mais également des performances techniques indéniablement supérieures qu'elles présentent par rapport aux produits concurrents pour certaines applications. Elles sont par exemple plus sélectives que les résines échangeuses d'ions en ce qui concerne l'échange cationique, et que le gel de silice, l'alumine activée et le charbon actif pour ce qui est de l'adsorption.

Secteur d'utilisation et/ou fonction	Principaux produits concurrents
Ciment pouzzolanique	Ponces et pouzzolanes, cendres volantes
Granulats légers	Argile expansée, perlite, ponce, schiste expansé, vermiculite
Substrats de culture	Argile et schiste expansés, bentonite, perlite, ponces et pouzzolanes, vermiculite, laine de roche
Supports de fertilisants et de produits phytosanitaires	Attapulgite et sépiolite, bentonite, carbonate de calcium, diatomite, gypse, kaolin, ponce, pyrophyllite, talc, vermiculite, silices synthétiques
Alimentation animale	Bentonite, carbonate de calcium, dolomie, gypse, magnésite, manganèse, oxydes de fer, perlite, phosphates, sel, soufre, sépiolite, talc, vermiculite
Aquaculture (piégeage de l'ammonium)	Charbon actif
Epuration des eaux usées	Argiles et schistes expansés, anthracite et charbon actif, diatomite, dolomie, grenat, ilménite, kaolin, perlite, ponces et pouzzolanes, sables siliceux, filtres artificiels, résines échangeuses d'ions
Supports bactériens	Maerl, ponces et pouzzolanes
Litières pour animaux domestiques	Attapulgite et sépiolite, bentonite, diatomite, gypse, ponces et pouzzolanes
Adsorption/tamis moléculaires	Alumine et argiles activées, attapulgite et sépiolite, bentonite, charbon actif, gel de silice, zéolites synthétiques
Echange cationique	Résines échangeuses d'ions, zéolites synthétiques, argiles

Tabl. 10 - Principaux produits concurrents des zéolites naturelles par secteur d'utilisation et/ou fonction.

7. BIBLIOGRAPHIE

7.1. RÉFÉRENCES CITÉES DANS LE PRÉSENT DOCUMENT

ATAMAN G. (1978) - Les tufs zéolitisés de Cappadoce et leur liaison probable avec certains types de cancer du poumon et de Mesothelioma pleural. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 287, Série D, pp. 207-210.

BERTON Y. et LE BERRE P. (1983) - Zéolites. Guide de prospection des matériaux de carrière. Ed. BRGM, collection Manuels et Méthodes, 5, pp. 145-150.

BRECK D.W. (1974) - Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. John Wiley, New York, 771 p.

BRECK D.W. (1983) - Synthetic zeolites: properties and applications. Industrial Minerals and Rocks, fifth edition, volume 2, New York, pp. 1 399-1 413.

BUROV A.I., ABLYAMITOV P.O. et MIKHAJLOV A.S. (1984) - Critères de reconnaissance et de prospection des gisements de zéolites. Izvest. Vyssh. Ucheb. Zavedenij, Geologiya i razvedka, n° 4, pp. 48-53, traduit du russe par C. BEAUPERE, BRGM, SGN/DIG/TRA.

GOTTARDI G. and OBRADOVIC J. (1978) - Sedimentary zeolites in Europe. Fortschr. Miner., 56, 2, pp. 316-366.

GRIFFITHS J.B. (1995) - Chinese Minerals Directory. Industrial Minerals Information Ltd, Surrey, 254 p.

HANSON A. (1995) - Natural zeolites. Many merits, meagre markets. Industrial Minerals, December 1995, pp. 40-53.

HAY R.L. (1966) - Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. Special GSA Papers, New York, n° 85, 130 p.

HAY R.L. (1978) - Geologic occurrence of zeolites. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use; L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press, Oxford, pp. 135-143.

HAY R.L. (1995) - New developments in the geology of natural zeolites. Natural Zeolites '93, D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., Brockport, pp. 3-13.

HOLMES D.A. (1994) - Zeolites. Industrial Minerals and Rocks, 6th edition, Littleton, pp. 1 129-1 158.

LE BERRE P., PRIDA T. et NEAG G. (1994) - Etude du marché des substances non métalliques en Roumanie. Rapport BRGM N 1527, 81 p., annexes.

LOUGHBROUGH R. (1993) - Minerals for animal feed. In a stable market. *Industrial Minerals*, March 1993, pp. 19-33.

MARTEAU P. et ROCHER Ph. (1995) - Roches et minéraux industriels des pays de la zone Caraïbes. Cuba, Haïti, République Dominicaine, Jamaïque, Trinidad et Tobago, Antilles françaises. Ressources, productions et marchés. Perspectives pour l'industrie française. Rapport BRGM N 1999, 82 p., 8 fig.

MINATO H. (1994) - Introduction for utilization of natural zeolite in Japan. *Natural zeolite and its utilization*, No 111 Committee ed., Development of New Utilization of Minerals, JSPS, pp. 233-241.

MUMPTON F.A. (1983) - Commercial utilization of natural zeolites. *Industrial Minerals and Rocks*, fifth edition, volume 2, New York, pp. 1 418-1 431.

MUMPTON F.A. (1984) - Zeolite exploration: the early days. *International Zeolite Conference, Reno-Nevada, USA, 1983, Proceedings*, pp. 68-86.

OBRADOVIC J. and VASIC N. (1990) - Mineral deposits in Miocene lacustrine and Devonian shallow-marine facies in Yugoslavia. *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.*, n° 11, pp. 147-156.

ROCCI J.P. (1987) - Les zéolites. *Mémento roches et minéraux industriels*. Rapport BRGM 87 SGN 183 GEO, 36 p.

ROCHER Ph. (1989) - Gîtologie prévisionnelle des zéolites naturelles en France. Rapport d'orientation. Rapport BRGM 89 SGN 388 GEO, 48 p.

ROCK S.L. (1993) - Zeolite markets. 9^{ème} Réunion du Groupe Français des Zéolithes, Mulhouse, 10-12 mars 1993, Conférences plénières, 37 p.

SAMAJOVA E. and KUZVART M. (1994) - Zeolite deposits at the periphery of Tisza Basin (Carpathians, Central Europe). *Natural zeolite and its utilization*, No 111 Committee ed., Development of New Utilization of Minerals, JSPS, pp. 49-61.

SENDEROV E.E. (1988) - Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kalló and H.S. Sherry eds., *Akadémiai Kiadó, Budapest*, pp. 111-147.

SERSALE R. (1958) - Genesi e costituzione del Tuffo Giallo Napolitano. *Rendiconti della Accad. Sci. Fische Mat., Napoli*, vol. 25, pp. 181-207.

SERSALE R. (1995) - Zeolite tuff as a pozzolanic addition in the manufacture of blended cements. *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., Brockport, pp. 603-612.

SHEPPARD R.A. (1983) - Zeolites in sedimentary rocks. *Industrial Minerals and Rocks*, fifth edition, volume 2, New York, pp. 1 413-1 418.

SHEPPARD R.A. and GUDE A.J. 3rd (1968) - Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 597, 38 p.

STOJANOVIC D. (1972) - Zeolite-containing volcanic tuffs and sedimentary rocks in Serbia. *Proceedings for 1968-1970*, Serbian Geological Society, Beograd, pp. 9-20.

TCHERNEV D.I. (1978) - Solar energy applications of natural zeolites. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press, Oxford, pp. 479-485.

TCHERNEV D.I. (1995) - Zeolites in solar energy and refrigeration applications: a review of Zeopower Company work for the past 20 years. *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., Brockport, pp. 613-622.

VANIMAN D.T. and BISH D.L. (1995) - The importance of zeolites in the potential high-level radioactive waste repository at Yucca Mountain, Nevada. *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., Brockport, pp. 533-546.

ZHANG QUANCHANG (1994) - Utilization of natural zeolites in China. *Natural zeolite and its utilization*, No 111 Committee ed., Development of New Utilization of Minerals, JSPS, pp. 113-127.

7.2. OUVRAGES SPÉCIALISÉS DE RÉFÉRENCE

Depuis une vingtaine d'années, les recherches relatives aux indices et aux gisements, aux propriétés et aux utilisations des zéolites naturelles ont fait notamment l'objet, au niveau international, de communications à des congrès scientifiques spécialisés, organisés sous l'égide du Comité International des Zéolites Naturelles.

A ce jour, quatre manifestations de ce type se sont tenues : aux Etats-Unis en 1976 (Tucson) et en 1993 (Boise), en Hongrie en 1985 (Budapest) et à Cuba en 1991 (La Havane). La prochaine conférence internationale se tiendra en Italie (Ischia) en septembre 1997.

Pour approfondir un aspect particulier concernant ces substances et leurs utilisations, on pourra se référer aux actes de ces congrès, ainsi qu'à quelques autres ouvrages de référence dont la liste est communiquée ci-après.

Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press, Oxford, 1978, 546 p.

Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. D. Kalló and H.S. Sherry eds., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, 857 p.

Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995, 622 p.

Mineralogy and geology of natural zeolites. F.A. Mumpton ed., Mineralogical Society of America, Reviews in mineralogy, vol. 4, 1981, 225 p.

Special Issue on Natural Zeolites. Clays and Clay Minerals, n° 5, vol. 29, 1981, pp. 321-416.

Hydrothermal chemistry of zeolites. R.M. Barrer, Academic Press, London, 1982, 360 p.

Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. W.G. Pond and F.A. Mumpton eds., Westview Press, Boulder, Colorado, 1984, 296 p.

Natural Zeolites. G. Gottardi and E. Galli, Springer-Verlag, 1985, 409 p.

Natural Zeolite and its Utilization. No 111 Committee ed., JSPS, Tokyo, 1994, 446 p.