

Actualités techniques et industrielles

Nanomatériaux

Les argiles : des nanomatériaux modernes, au passé millénaire

Par Claudine Noguera

CNRS-UPMC Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France

Contact : claudine.noguera@insp.jussieu.fr

De tous temps, les hommes ont utilisé l'argile. Ce matériau, abondant dans le milieu naturel, a servi de matériau de base pour la construction, de support des premiers écrits, de produit pharmaceutique ou de beauté, et même d'élément nutritif de survie en périodes de disette. Notre siècle se les est également approprié à des fins technologiques. Or c'est seulement dans les dernières décennies, avec le développement des outils modernes d'analyse et de simulation en physique et minéralogie, que l'on a pu pleinement appréhender la nature nanoscopique des minéraux argileux et comprendre l'origine de leurs multiples propriétés. Des études récentes s'attachent à décrire les premiers stades de leur formation ainsi que la physico-chimie de leurs surfaces.

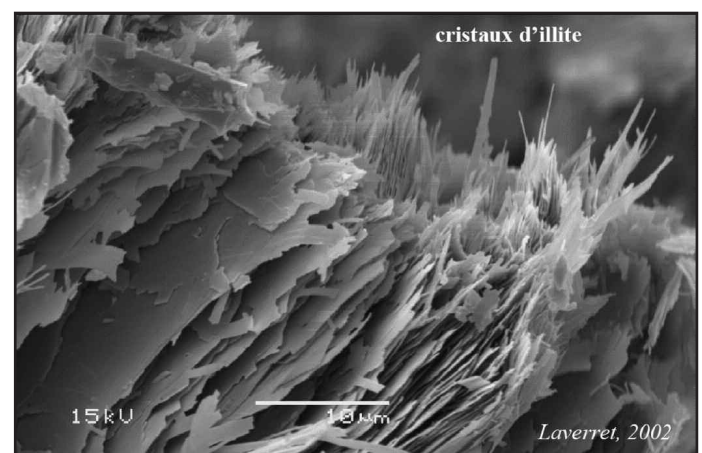
Présentation des argiles

Le terme « argile » a deux significations. Introduit tout d'abord par les géologues et les pédologues (les spécialistes de la science des sols) pour caractériser toute particule dont la taille est inférieure à 0,2 microns, il recouvre toutes les petites particules formées par les processus d'érosion ou d'altération des roches, c'est-à-dire aussi bien du sable (SiO_2), des oxydes (comme l'oxyde ferrique Fe_2O_3 qui donne la couleur rouge à certains sols), des carbonates (comme la calcite CaCO_3), que tout autre minéral, sous réserve qu'il soit dans la gamme de tailles voulues. Mais le terme argile prend également un sens plus précis dans le vocabulaire minéralogique. On parle alors de minéraux argileux.

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllo-silicates. Leur squelette contient des entités SiO_4 (silicates) et leur structure est lamellaire (« phyllos » en grec signifie feuillets) (Fig. 1). Les feuillets sont eux-mêmes constitués d'assemblages de couches de tétraèdres SiO_4 (T) et de couches d'octaèdres (O), ces dernières contenant des cations – le plus souvent des aluminiums ou magnésiums – entourés d'oxygènes ou d'ions hydroxyles OH. Les feuillets peuvent alors présenter divers types d'empilements : TO, comme dans la lizardite, la kaolinite ou l'halloysite, TOT comme dans le talc ou la pyrophyllite, les smectites et les illites (Fig. 2), ou TOTO comme dans les chlorites, mais dans tous les cas, leur

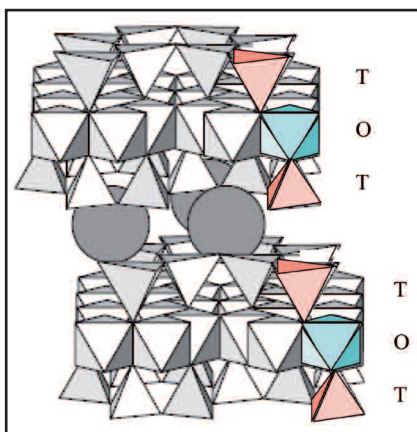
épaisseur n'excède pas 2 nm (environ 7 Å pour TO, 10 Å pour TOT et 14 Å pour TOTO). En outre, pour nombre d'entre eux, les forces d'interaction entre feuillets sont faibles, de sorte que les minéraux argileux sont réellement des particules nanométriques quand on

▼ Figure 1 : Image de microscopie électronique de feuillets d'illite « E. Laverret, Évolutions spatiales et temporelles des altérations argileuses des gisements d'uranium associés à des discordances protérozoïques, Partie Ouest du bassin de l'Athabasca, Canada, PhD thesis, Université de Poitiers, 2002, 192 p. ».



les considère dans le sens de l'épaisseur, tandis que leur extension latérale est plutôt (sub)-micronique.

La composition chimique des feuillets est hautement variable : chacun des cations centraux des tétraèdres (Si) et des octaèdres (Al ou Mg) est aisément substituable par d'autres cations : Fe, Mg, Al, de même charge ou de charge différente. Ces substitutions induites par l'interaction avec les fluides du milieu naturel, au moment de la formation des argiles ou plus tard, créent des déséquilibres de charges électriques dans le squelette, qui sont compensés par l'adsorption d'ions à la surface des feuillets, dans ce qui est nommé l'espace interfoliaire. La force d'attraction entre les feuillets est alors fortement dépendante de la densité de cations dans cet espace ; si elle est élevée (illites), l'espace interfoliaire est réduit ; au contraire, si elle est faible, l'espace interfoliaire peut s'ouvrir et laisser pénétrer de l'eau (smectites), créant d'importantes surfaces internes réactives et des espaces confinés qui sont de véritables nano-réacteurs. L'existence de tous ces processus confère aux argiles une grande variabilité chimique, et une grande variabilité de comportement vis-à-vis de l'eau.



▲ Figure 2 : Représentation schématique de deux feuillets d'illite, présentant un agencement de cations intercalés entre des couches de type TOT.

Formation des argiles

L'histoire géologique et géochimique de la formation des argiles éclaire sur leur composition et leur ubiquité. Les argiles résultent des processus d'érosion à la surface ou près de la surface de terre. Le vent, la pluie, le gel fissurent les roches et façonnent les paysages qui nous entourent (Fig. 3). L'érosion dite physique trans-

▼ Figure 3 : Figure d'érosion dans le parc national de Talampaia, Argentine.



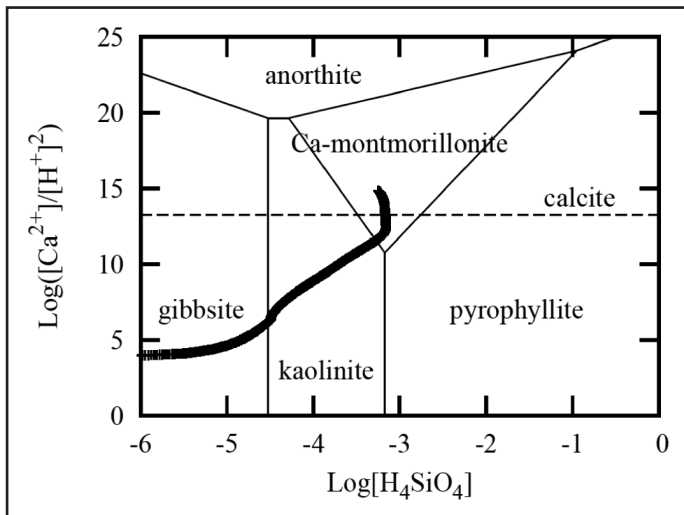
forme les roches en particules de plus en plus fines, qui sont transportées par le vent et les eaux, d'autant plus loin qu'elles sont plus petites. L'érosion dite chimique, elle, induit une dissolution lente des roches au contact avec les eaux de pluie ou d'infiltration. Celles-ci s'enrichissent alors d'éléments, tels le silicium ou l'aluminium, contenus dans les roches (rappelons que la partie supérieure du manteau terrestre est dénommée SiAl en raison de sa richesse en ces deux éléments), ainsi qu'en d'autres cations : magnésium, fer, etc. Lorsque les eaux deviennent sur-saturées, des « minéraux argileux » précipitent. L'érosion étant omniprésente sur terre, il est possible de trouver des argiles en tout lieu, avec une préférence pour les lits de rivières, les fonds de lacs ou les deltas de fleuves, ainsi qu'au fond de la mer, là où les fines particules sont le plus facilement véhiculées et déposées par les eaux superficielles.

La modélisation des interactions eau-roches a pour objectif de prédire les conséquences des déséquilibres thermodynamiques qui se produisent ainsi dans les systèmes géochimiques : dissolution irréversible de minéraux et précipitation de phases secondaires. Pendant longtemps, les géochimistes ont décrit la formation des argiles par de simples considérations thermodynamiques. Établissant le bilan chimique des fluides qui circulent dans le milieu naturel, ils déterminaient le degré de saturation I de ceux-ci par rapport à tout minéral m en contact avec le fluide (minéral dit « primaire ») ou tout autre minéral m' susceptible d'être formé (minéral dit « secondaire »). Plus précisément, I est défini comme le rapport entre le produit des activités des ions issus de la dissolution du minéral (avec des exposants correspondant aux coefficients stœchiométriques) et le même produit, dit produit de solubilité, quand le minéral est en équilibre avec la solution. L'écart à 1 de I traduit donc un déséquilibre, dans le sens de la dissolution si $I < 1$ ou dans le sens de la précipitation si $I > 1$. Incluant en outre des lois empiriques pour rendre compte de la croissance ou de la dissolution, les modèles géochimiques fournissaient une approche qualitative des phénomènes, mais qui ne permettait pas d'obtenir une description fine des populations de particules ainsi formées, ni de l'importance des effets cinétiques.

C'est en introduisant dans le domaine de la géochimie les concepts de croissance cristalline [1,2], qu'il est devenu possible de remédier à cet état de fait et de faire progresser la compréhension des conditions dans lesquelles se forment les argiles. Ces concepts qui sous-tendent la nucléation et la croissance ne sont pas nouveaux ; ils ont été largement utilisés dans d'autres domaines d'étude. Mais dans le champ de la géochimie, une description complète des premiers stades de nucléation et croissance est toute récente.

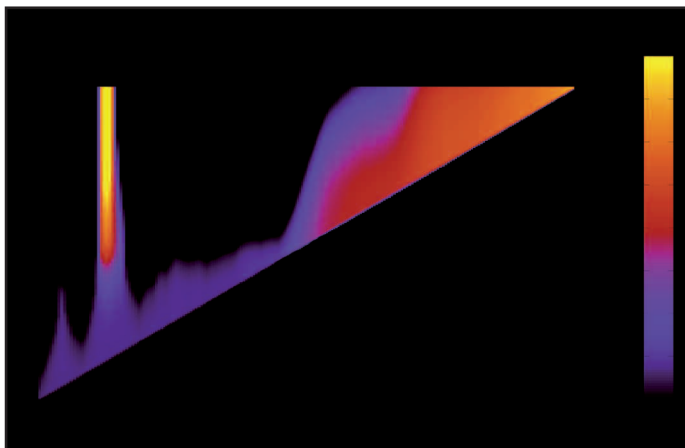
En particulier, les premières étapes de la précipitation, dans lesquelles apparaissent les noyaux dits « critiques », sont fondamentales pour décrire la formation de nano-minéraux dans lesquels les effets de taille jouent un grand rôle. Quand une solution devient sursaturée par rapport à un minéral donné, la phase solide apparaît tout d'abord sous la forme de petits germes qui grossissent par la suite, comme l'a, en premier, reconnu Gibbs. En outre, pour rendre compte de leur croissance, seule une loi dépendant de leur taille est susceptible de décrire la transition entre l'étape cinétique de précipitation et l'approche de l'équilibre

quand la sursaturation tend vers 1 (mûrissement d'Ostwald). Les simulations qui incluent ces bases théoriques expliquent alors naturellement diverses observations. Par exemple, au cours de la dissolution d'un granite par une eau de pluie, il peut y avoir coexistence de précipitation de diverses phases minérales, et non nécessairement succession de précipitations, comme prédit par l'approche thermodynamique (Fig. 4) [3]. Des minéraux, qui jouent le rôle de précurseurs à la précipitation de minéraux plus stables,



▲ Figure 4 : Évolution de la composition d'une solution aqueuse au cours de la dissolution d'un granite à 25 °C, dans un diagramme (Ca,Si,H). Les domaines de stabilité de divers minéraux sont indiqués. Dans une approche purement thermodynamique, la gibbsite, la kaolinite et la Ca-montmorillonite (une smectite), et seulement elles, seraient successivement produites, ce qui n'est pas le cas lorsque les effets cinétiques sont pris en compte ; en particulier, ceux-ci favorisent la précipitation d'halloysite, de même formule chimique que la kaolinite, mais moins stable que cette dernière [3].

tels l'halloysite pour la kaolinite, peuvent précipiter, bien qu'ayant une structure métastable. Finalement, il devient possible, dans la simulation, de garder trace de la composition de la population de particules secondaires, du moment de leur formation, de leur nombre, de leur nature chimique et de leur taille, tout élément indispensable pour tenter de reconstituer l'état du milieu naturel dans un passé lointain (Fig. 5).



Propriétés des argiles

Le squelette des argiles, constitué par des liaisons chimiques fortes : Si-O dans les tétraèdres, Mg-O ou Al-O dans les octaèdres, de caractère covalent ou iono-covalent, possède une très forte enthalpie de formation. Il faut donc beaucoup d'énergie pour rompre ces liaisons et c'est pourquoi ces minéraux résistent à de très hautes températures. Ils furent largement utilisés, dans le passé dans l'industrie métallurgique pour fabriquer des creusets. On prétend que sans argile, l'âge de bronze n'aurait pas existé ! Aujourd'hui, les argiles sont utilisées pour fabriquer des céramiques réfractaires, servant de revêtements dans toutes sortes d'industries : automobile (pots d'échappement), spatiale (boucliers thermiques des fusées), sidérurgique (hauts-fourneaux), pétrochimique, etc.

La petite taille des feuillets, et leur capacité à glisser les uns par rapport aux autres, à s'agréger ou se séparer selon les conditions physico-chimiques environnantes est responsable de la malléabilité des argiles. C'est la propriété utilisée par tous les enfants lorsqu'ils jouent avec de la pâte à modeler. C'est celle qui sert de tous temps dans la construction d'abris, de maisons ou même d'architectures monumentales. L'argile est un matériau économique puisqu'il est ubiquiste, et l'on estime qu'environ la moitié de la population terrestre habite dans une maison élaborée à partir d'argile. La malléabilité des argiles est également au cœur de notre culture. Diverses religions dans des parties du monde éloignées les unes des autres racontent que l'homme fut créé à partir d'une motte d'argile. Et l'argile joua un rôle fondamental comme support de l'écriture. Il faut toutefois noter qu'en cas de cuisson, il est indispensable d'utiliser des illites et non des smectites. En effet, ces dernières, qui contiennent de l'eau dans leur espace interfoliaire, se déshydratent à la cuisson, ce qui les rend poreuses et fragilise les poteries. Les retraits (en période sèche) et gonflements (en période humide) des sols contenant des smectites représentent également un souci en génie civil, puisqu'ils peuvent déstabiliser les fondations des bâtiments et générer des fissures dans les murs. Finalement, la malléabilité des argiles est mise à profit dans la technologie moderne. Un exemple en est fourni par les mousses de montmorillonites qui, avec des dimensions caractéristiques de pores de l'ordre du micron, aptes à piéger les ondes acoustiques, servent d'isolants phoniques.

Les surfaces des argiles

La réactivité des argiles vient de leur capacité à échanger des ions avec leur environnement et de leur très grande surface spécifique, due à la taille des feuillets. Plus généralement, les argiles

◀ Figure 5 : Représentation par une échelle de couleurs de la taille de particules formées, au cours d'une précipitation typique consécutive à un état de sursaturation initiale d'une solution aqueuse. L'axe horizontal indique le moment t_1 où une particule précipite, et l'axe vertical le temps t où on observe sa taille ($t > t_1$). Se déplacer le long d'une verticale permet de suivre l'évolution temporelle de la taille d'une particule donnée. Une coupe horizontale rend compte de la distribution de tailles des particules à un instant donné [1].

sont de bons catalyseurs. Considérés comme ayant pré-existé à la formation de la terre, on estime qu'ils peuvent avoir servi de support et de catalyseur pour la synthèse de molécules pré-organiques et donc avoir joué un rôle majeur dans l'apparition de la vie sur Terre. Aujourd'hui, les argiles servent de support de catalyseur dans le raffinage du pétrole.

L'argile est un matériau poreux, qui contient de l'eau dans son squelette, grâce aux groupements hydroxyles liés fortement aux ions dans les sites octaédriques, et éventuellement dans son espace interfoliaire (cas des smectites et des vermiculites mais pas des illites, ni des kaolinites). De fait, il s'agit de roches imperméables à la circulation mais pas à la pénétration : l'eau peut s'infiltrer dans les porosités de la roche, mais celles-ci ne sont pas nécessairement connectées, ce qui empêche les fluides de traverser les couches d'argile. L'imperméabilité vient donc de la taille des feuillets et de leur agencement les uns par rapport aux autres. Les plus imperméables des argiles sont les smectites, en particulier celles qui sont mal cristallisées et conservent beaucoup d'eau dans leurs particules. La présence d'argile permet l'imperméabilisation des fonds de lacs, de rivières, des océans, et donc l'existence de toutes les zones humides de la planète avec leurs écosystèmes et leur diversité biologique. Elle joue aussi le rôle de réservoir d'eau et d'engrais pour les plantes, facteur important pour la fertilité des sols. En sens inverse, une couche d'argile peut constituer une barrière naturelle aux remontées de gaz ou de pétrole et à la dissémination de contaminants dans les sols.

À ce titre, les argiles ont fait et font encore l'objet de travaux de simulation à l'échelle atomistique [4]. Ceux-ci ont pour but de décrire l'agencement précis des atomes à la surface des feuillets, de comprendre les éventuelles instabilités structurales ou électroniques (les feuillets possèdent le plus souvent un moment dipolaire, menant à une instabilité électrostatique lorsqu'ils sont empilés), de quantifier les énergies d'adsorption de molécules sur les surfaces et les chemins réactionnels au cours de réactions catalytiques. Finalement, de nombreux travaux ont été consacrés à la description de l'interaction eau-argile et au diagramme de phase thermodynamique des argiles gonflantes en fonction de la température et de la pression partielle d'eau.

Nul doute que l'utilisation de plus en plus étendue et technique des argiles va continuer de susciter des recherches fondamentales afin de mieux appréhender la richesse de leur comportement à l'échelle nanométrique, liée à la complexité de leur structure et de leur composition.

Références :

- [1] C. Noguera, B. Fritz, A. Clément, A. Baronnet, *J. Cryst. Growth* **297** (2006) 180 ; *ibid.* **297** (2006) 187
- [2] B. Fritz, C. Noguera, in *Thermodynamics and kinetics of water-rock interactions, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70** (2009) 371 (Series Editor J. J. Rosso)
- [3] B. Fritz, A. Clément, Y. Amal, C. Noguera, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73** (2009) 1340
- [4] P. Geysmans, C. Noguera, *J. Materials Chemistry* **19** (2009) 7807

Claudine Noguera est actuellement Directrice de Recherche à l'Institut des Nanosciences de Paris et aussi Directrice française du Laboratoire International Franco-Argentin sur les Nanosciences (LIFAN).

Elle a dirigé pendant trois ans (2002-2004) le Groupe de Physique des Solides (Paris) et a créé et dirigé l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) (2005-2008).

Son activité de recherche, depuis 1988, est consacrée à l'étude théorique et numérique des surfaces, interfaces, agrégats et couches ultra-minces d'oxydes. Ses travaux les plus récents portent sur : les surfaces polaires d'oxydes, les interfaces métal-oxyde, les couches ultra-minces d'oxydes, et les oxydes en solution.



Claudine est auteur de deux livres : « Physique et Chimie des Surfaces d'Oxydes » collection Alea CEA-Eyrolles (1995) et « Physics and Chemistry at Oxide Surfaces » Cambridge University Press, (1996), ainsi que de très nombreuses publications (www.insp.jussieu.fr/Page-personnelle-de-C-Noguera.html).

Dernièrement, Claudine s'est intéressée à la croissance de nano-objets oxydes pour des applications à la géochimie. Les travaux qu'elle a menés à ce sujet, l'ont conduite à se familiariser avec des oxydes complexes (comme les argiles), et ont donné lieu, entre autres, aux publications citées dans le présent article [1-4].



Publication rapide avec *E-first*

Avec *E-first*, n'attendez plus la version papier ou la parution en ligne de votre numéro complet de *Matériaux & Techniques*. Les articles sont présentés sous leur forme finale dès qu'ils ont été lus et corrigés et peuvent être cités par leur numéro de DOI.

www.mattech-journal.org