

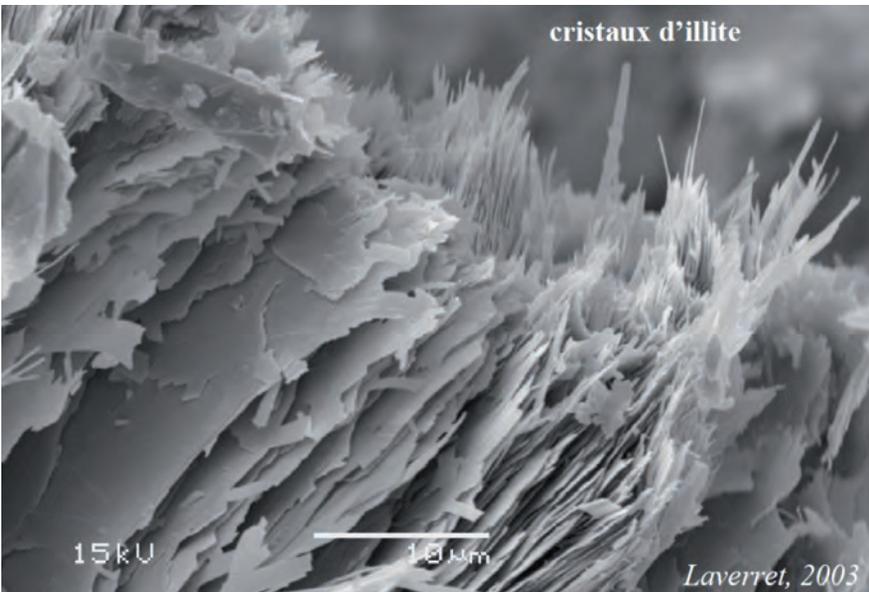
# La croissance des nanoparticules d'argiles : un défi pour la simulation numérique



**Claudine Noguera**

*CNRS-UPMC Institut des Nanosciences de Paris*

Les argiles sont des matériaux ubiquistes sur Terre, qui ont été utilisés par les hommes depuis la nuit des temps. En minéralogie, le terme argile désigne des minéraux de la famille des phyllo-silicates, c'est-à-dire à structure lamellaire (Figure 1).

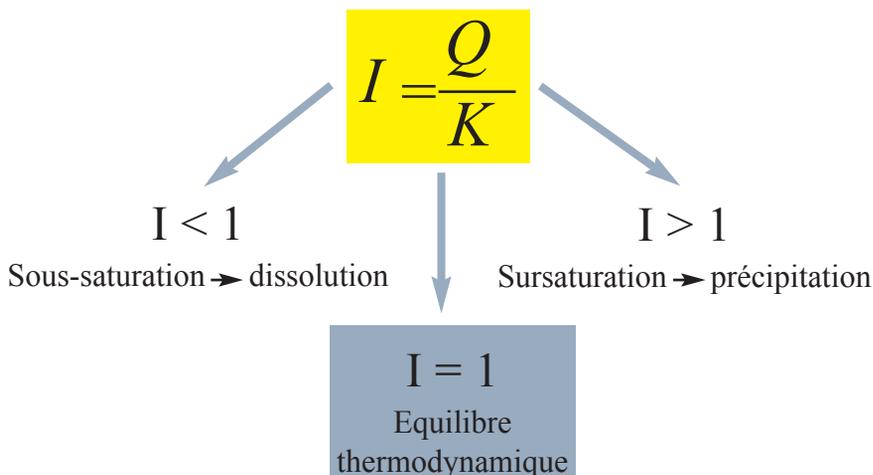


**Figure 1 :**

Image de microscopie électronique de feuillets d'illite.  
Les illites appartiennent à la famille des minéraux argileux.

*(autorisation de E. Laverret, thèse de l'Université de Poitiers, 2002)*

Les argiles se forment dans le milieu naturel, lorsque les eaux de pluie ou d'infiltration, en dissolvant les roches qu'elles traversent, s'enrichissent tellement d'éléments, tels le silicium ou l'aluminium, qu'elles deviennent sursaturées (Figure 2).



**Figure 2 :**

Définition de l'état de saturation  $I$  d'une solution aqueuse.  
 $I$  est le rapport entre le contenu réel ( $Q$ ) en ions de la solution et celui ( $K$ ) qu'elle aurait si elle était en équilibre avec le minéral considéré.  
 Selon sa valeur, des phénomènes de précipitation ou de dissolution peuvent se produire.

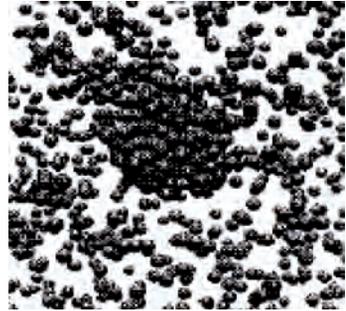
La particularité des argiles est d'exister sous forme de micro-particules, nanométriques dans le sens de l'épaisseur, et (sub)-microniques dans leurs dimensions latérales, ce qui explique toutes les propriétés de malléabilité qu'on leur connaît. Néanmoins, cette limitation en taille reste un mystère, car dans les conditions de formation qui prévalent à la surface de la Terre, d'autres phases minérales telles que des oxydes, des hydroxydes, des carbonates, etc, ne la présentent pas. Pouvoir rendre compte de cet effet est un défi pour les théoriciens, puisque d'une part ces "petites" particules sont trop grandes et complexes pour pouvoir être simulées dans une approche atomistique, et, d'autre part, il est probable qu'elles ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique.

Les concepts de croissance cristalline, transcrits par le biais d'équations maîtresses, peuvent être utilisés pour modéliser la formation des particules d'argile en solution [1-3]. Très qualitativement, on distingue deux étapes : celle de nucléation dans laquelle la phase solide apparaît sous la forme de tout petits germes, et la phase de croissance. Ces deux étapes ont un effet en retour sur la solution aqueuse car elles consomment des ions contenus dans cette dernière. La sursaturation de la solution baisse donc au fil du temps jusqu'à revenir théoriquement à la valeur 1 qui caractérise l'équilibre thermodynamique avec la phase solide. Mais pour que celle-ci soit dans son état d'énergie minimale, il faut de plus que l'énergie de surface

de l'ensemble des particules formées soit minimale (énergie qui rend compte de la rupture de liaisons chimiques à la surface). Pour un matériau isotrope, cela signifierait une seule grosse particule sphérique et pour les argiles, une seule grosse particule en forme de plaquette. *Dans tous les cas, si l'équilibre thermodynamique était atteint, de "grosses" particules devraient se former.*

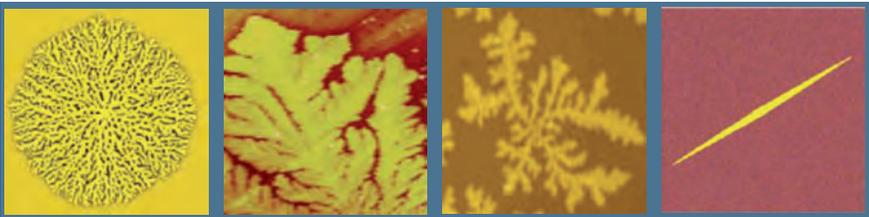
Or ce n'est pas le cas pour les minéraux argileux. Que se passe-t-il donc dans le milieu naturel ? Plusieurs hypothèses ont été avancées. La première suggère que l'espace disponible pour la croissance des particules est le facteur limitant. Effectivement, on trouve des particules argileuses dans les pores des roches, là où la circulation lente des fluides a pu entraîner la dissolution de la roche-mère et la précipitation de l'argile. Mais bien souvent, les particules sont plus petites que les pores, et même dans des conditions moins confinées, les minéraux argileux restent de taille micrométrique. La considération du nombre d'ions disponibles dans la solution aqueuse ne suffit pas non plus à comprendre la limitation en taille. *Il faut donc admettre qu'un autre processus empêche le retour à l'équilibre thermodynamique. Quel peut-il être ?*

Une hypothèse [4] est que la croissance des particules soit bloquée par tous les défauts qui se créent lors de l'agrégation des ions provenant de la solution. Pour un minéral plus simple, tel que l'or, les atomes diffusent dans la solution puis à la surface de la particule avant de s'intégrer dans le réseau cristallin (Figure 3). En général ils ont un nombre important de sites d'attachement possibles compatibles avec la cristallinité de la particule.



*Agrégation d'atomes dans une solution sursaturée.*

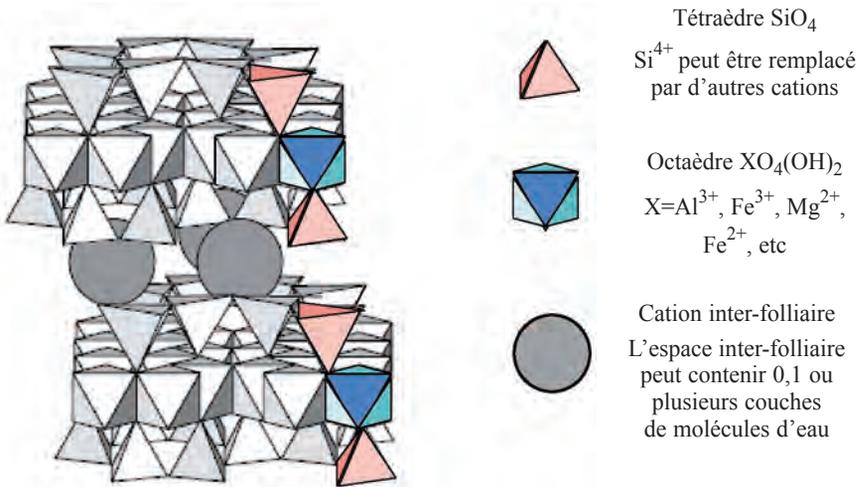
*La variété des formes de croissance est infinie.*



**Figure 3 :**

Visualisation de la formation d'une phase solide dans une solution sursaturée. Les images montrent la variété de formes de croissance qui peuvent se rencontrer dans diverses conditions de formation.

En revanche, l'édifice cristallin d'un argile est complexe (Figure 4), et sa composition chimique est hautement variable : de multiples substitutions, induites par l'interaction avec les fluides du milieu naturel, au moment de leur formation ou plus tard, peuvent se produire dans le squelette ou dans l'espace entre les feuillets. La "construction" des particules à partir des ions d'une solution aqueuse obéit donc à des règles contraignantes et de multiples raisons peuvent expliquer qu'un ou plusieurs ions se placent en des sites qui ne respectent pas le réseau cristallin. *Lorsque ces défauts se multiplient, il peut devenir plus avantageux de nucléer de nouvelles particules, même si cela coûte de l'énergie de surface, plutôt que de faire croître les particules défectueuses existantes.*



**Figure 4 :**  
 Représentation schématique de la structure de deux feuillets d'illite, constitués de l'empilement de couches tétraédriques (entités  $\text{SiO}_4$ ) et octaédriques (entités  $\text{XO}_4(\text{OH})_2$ ), et de cations intercalés dans l'espace inter-foliaire.

Tout ce raisonnement reste au stade d'hypothèses à valider, mais ce n'est pas une tâche aisée. En effet, s'il est vrai que les défauts structuraux jouent un rôle prépondérant, des simulations à l'échelle atomistique deviennent indispensables. Or la structure des argiles met en jeu des liaisons chimiques de nature diverse : covalentes pour Si-O et O-H, ioniques en raison des charges élevées portées par la majorité des ions, ainsi que les liaisons hydrogène qui régulent l'interaction avec l'eau de la solution et les interactions entre feuillets. Des modèles atomistiques (principalement

électrostatiques) [5] existent pour décrire la phase solide macroscopique, voire certaines surfaces parfaites, mais aucune étude systématique recensant les différents types de défauts possibles et leur énergétique n'a été réalisée jusqu'à présent. En outre, il resterait à prouver, et la dynamique moléculaire serait un bon outil pour cela, qu'effectivement la vitesse de croissance diminue quand le nombre de défauts croît mais, pour cela, la prise en compte du milieu liquide serait nécessaire. C'est là qu'un travail pluridisciplinaire, à la frontière entre physique, géochimie et mathématiques appliquées, pourrait trouver sa raison d'être, incluant le développement d'algorithmes d'optimisation puissants et l'utilisation de super-calculateurs de dernière génération.

*La compréhension de la croissance des argiles, matériaux millénaires s'il en est, reste un défi pour les chercheurs d'aujourd'hui.*

**C. N.**

\* *Phyllos en grec signifie feuillets*

### ***Pour en savoir (un peu) plus***

[1] **C. Noguera, B. Fritz, A. Clément, A. Baronnet** : *J. Cryst. Growth* 297, 180 (2006) ; *ibid* 297, 187 (2006)

[2] **B. Fritz and C. Noguera**, in *Thermodynamics and kinetics of water-rock interactions*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol 70, chapitre 8, pages 371-410 (Series Editor J. J. Rosso) ISSN 1529-6466.

[3] **B. Fritz, A. Clément, Y. Amal, C. Noguera**, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1340-1358 (2009)

[5] **P. Geysmans and C. Noguera**, *J. Materials Chemistry* 19, 7807-7821 (2009)

[4] **A. Meunier**, *Clay Minerals* 41, 551-566 (2006)