



HAL
open science

Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction

Romain Anger

► **To cite this version:**

Romain Anger. Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0154 . tel-00735722

HAL Id: tel-00735722

<https://theses.hal.science/tel-00735722>

Submitted on 26 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction

Présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir

le grade de docteur

Formation doctorale

Matériaux

École doctorale

École Doctorale Matériaux de Lyon (EDML)

Par

Romain ANGER

Thèse soutenue le 20 décembre 2011 devant la Commission d'examen

Jury

P. Doat	Professeur (CRATERRE-ENSAG)	Examineur
E. Guyon	Professeur (ESPCI ParisTech)	Rapporteur
H. Houben	Chercheur (CRATERRE-ENSAG)	Directeur de thèse
R. Jantzen	Conseiller du Président (Universcience)	Examineur
Y. Jorand	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Examineur
S. Maximilien	Maître de conférences HDR (INSA de Lyon)	Examineur
C. Olagnon	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
H. Van Damme	Professeur (ESPCI ParisTech)	Rapporteur

Laboratoire MATEIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon

Laboratoire CRATERRE – Unité de recherche AE&CC - ENSAG

Remerciements

Je souhaite remercier Hugo Houben, Patrice Doat et Henri Van Damme (l'ingénieur, l'architecte et le physicien) dont les trois cultures constituent le « terreau » pluridisciplinaire qui m'ont ouvert l'esprit. Merci à Hugo, le visionnaire, qui est à l'origine de tout ce que nous avons construit ensemble, du premier atelier pédagogique « Grains de Bâtisseurs » à l'exposition « Ma Terre première, pour construire demain ». Merci à Patrice, un autre visionnaire doublé d'un pédagogue hors pair, pour tout ce qu'il m'a appris, et plus particulièrement pour son action acharnée en faveur du décloisonnement des disciplines dans le champ de la construction et de l'architecture. Merci à Henri, pour l'intelligence et la clarté de ses propos, qui constituent une source inépuisable d'inspiration.

Merci à Christian Olagnon pour ses exceptionnelles qualités de directeur et de responsable d'équipe, sa vivacité d'esprit et son soutien sans faille, et tout particulièrement pour son rôle essentiel dans le rapprochement des laboratoires MATEIS de l'INSA de Lyon et CRAterre de l'ENSAG. Merci à Yves Jorand pour ses connaissances dans le domaine des céramiques, essentielles pour le transfert des techniques de coulage des barbotines dans le champ de la construction en terre, car, pour reprendre ses mots « la terre est une céramique crue ! ». Merci à Sandrine Maximilien, pour son extraordinaire énergie et pour son rôle moteur dans la dynamique actuelle et future des projets que nous partageons.

Merci à Etienne Guyon, pour son enthousiasme pour nos projets, et pour son livre « Du sac de bille au tas de sable » qui fut pendant longtemps mon livre de chevet.

Merci à Réal Jantzen, qui nous a ouvert les portes de la Cité des Sciences et de l'Industrie et sans qui l'exposition « Ma Terre première, pour construire demain » n'aurait jamais eu lieu. Merci surtout pour avoir décelé très tôt, avec beaucoup d'intuition, l'intérêt de notre démarche.

Merci à Jean-Marie Letiec et Xavier Porte, fidèles compagnons de chantier, pour les géniaux systèmes constructifs qu'ils ont inventé et qui sont présentés plus loin, contribuant ainsi à donner du sens à notre travail. Leurs modes de pensée et leurs réalisations illustrent à merveille l'idée de génie de la simplicité.

Merci à Arnaud Misse, qui n'est pas seulement un graphiste, mais aussi le troisième auteur du livre « Bâtir en terre ».

Merci à Christian Counillon, des éditions Belin, qui n'est pas seulement un éditeur, mais aussi le quatrième auteur du livre « Bâtir en terre ».

Merci à Mariette, Lionel et Aurélie, pour la suite !

Merci à tous mes collègues et amis du CRAterre, pour leur passion et leur dynamisme.

Merci à Laetitia, sans qui rien ne serait possible.

Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction

Résumé

La terre crue est un des matériaux les plus utilisés au monde pour bâtir. Chaque terre est un mélange de grains de différentes tailles (cailloux, graviers, sables, silts et argiles) en proportions variées. Les particules les plus fines, qui constituent le liant du matériau, se différencient des autres grains par leur petite taille, à laquelle est associée des propriétés colloïdales lorsqu'elles sont mélangées à l'eau. L'argile, au sens granulométrique (particules inférieures à deux microns), contient généralement un mélange d'argiles, au sens minéralogique (phyllosilicates hydratés), d'oxydes de fer, d'aluminium et de silicium. Pour comprendre ce matériau de construction, la terre est envisagée dans un premier temps comme une matière en grains. La physique des milieux granulaires secs et la physique des milieux granulaires humides sont explorées afin de décrire les comportements physiques de cette matière. Des techniques de construction innovantes, qui découlent de cette compréhension, sont présentées. Dans un deuxième temps, l'argile est envisagée comme une matière colloïdale. Comme beaucoup de systèmes naturels, le liant argileux est un mélange de particules aux propriétés de surface différentes, contenant à la fois des charges permanentes négatives et des charges variables avec le pH et la force ionique. Ces systèmes mixtes sont dits hétérocoagulés. Des pistes de recherche, qui découlent de cette compréhension, sont présentées.

Mots-Clés

Construction – terre – grains – argiles – oxydes – hétérocoagulation – rhéologie.

Granular and colloidal approach of earthen building material

Abstract

Raw earth is one of the most used building material in the world. Each earthen material is a mix of different sizes grains (stones, gravels, sands, silts and clays) in various proportions. The finest particles, which constitute the binding material, differ from other grains by their small size, which is associated with colloidal properties when mixed with water. Clay, as defined by size (particles smaller than two microns), usually contains a mixture of clays, as defined by mineralogy (hydrated phyllosilicates), with iron, aluminum and silicium oxides. To understand this building material, earthen material is considered initially as a granular material. Physics of dry granular media and physics of wet granular media are explored in order to describe the physical behavior of this material. Innovative building systems, which come from this understanding, are presented. In a second step, clay is considered as a colloidal material. Like many natural systems, clay binder is a mixture of particles with different surface properties, containing both permanent negative charges and variable charges, depending of pH and ionic strength. These mixed systems are called heterocoagulated systems. Different subjects for further researches, that follow this understanding, are presented.

Keywords

Construction – earthen material - grains - clay - oxide - hétérocoagulation – rheology

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Avant-propos

Construction en terre et enjeux de société

La terre crue est un matériau de construction utilisé depuis plus de onze millénaires, et aujourd'hui, le patrimoine architectural en terre est universellement répandu sur tous les continents habités. Plus du tiers de la population mondiale vit dans une construction en terre. 20% des œuvres architecturales classées sur la liste du patrimoine mondial de l'UNESCO sont partiellement ou entièrement construits en terre. Les villes de Shibam au Yémen (la « Manhattan du désert »), de Djenné au Mali, ou encore la grande muraille de Chine, construite en terre crue sur des milliers de kilomètres, font partie des sites les plus emblématiques de cette liste. En Europe, le bâti ancien construit en terre est toujours habité. En France, c'est le cas de plusieurs centres historiques (Strasbourg, Rennes, Rouen, Provins, Tours, etc.) mais aussi de territoires ruraux comme le Dauphiné en région Rhône Alpes, où le nombre de maisons construites en pisé est proche de un million. L'Europe compte plusieurs millions de constructions en terre. Le marché pour la conservation de ce patrimoine est considérable. En France, il est estimé à un milliard d'euros par an environ. La construction en terre est particulièrement sensible à l'érosion de la pluie et du vent, et de nouvelles menaces liées au changement climatique augmentent encore cette vulnérabilité (fortes pluies, tempêtes avec vents latéraux, inondations, etc.). Pourtant, les différents corps de métiers, organismes publics et institutions qui interviennent sur ce bâti en terre ne sont pas formés, avec souvent des conséquences dramatiques en terme de rénovation économe en énergie respectant l'équilibre hygrométrique et thermique du matériau terre, mais aussi en terme d'intégration du bâti dans le paysage naturel et culturel, voire, dans le pire des cas, en terme de sécurité pour les habitants lorsque l'intégrité structurelle du bâtiment est mise en péril par les erreurs qui sont commises. Le patrimoine classé pose des problèmes similaires, la plupart des conservateurs et des archéologues ne connaissant pas ce matériau, avec souvent de graves conséquences culturelles sur des sites historiques d'une valeur inestimable, comme en Mésopotamie, par exemple, où sont nées les premières villes de l'humanité, essentiellement construites en briques de terre crue.

La place du matériau terre dans la construction durable ou l'habitat éco-responsable contemporain est également au cœur d'enjeux considérables. Aujourd'hui, le matériau terre bénéficie d'un contexte exceptionnel, dont le renouveau s'exprime par des projets architecturaux contemporains de plus en plus nombreux et remarquables. Dans l'imaginaire du grand public, sans doute sous l'influence des médias, un basculement est en train de s'opérer de l'image d'un matériau traditionnel et alternatif, voire passéiste dans le pire des cas, à l'image du « matériau du futur », pour reprendre l'expression de certains journalistes de la presse écrite. Ainsi, de plus en plus d'experts considèrent la terre comme une réponse économiquement viable face à la crise mondiale du logement. 3 milliards d'être humains pourraient vivre dans des taudis à l'horizon 2050, contre 1 milliard aujourd'hui. 4000 logements doivent « sortir de terre » toutes les heures pour répondre aux besoins de la population mondiale ces 25 prochaines années. L'usage actualisé de la terre, et des matériaux locaux en général, constitue à la fois une alternative crédible pour bâtir un habitat de qualité et un levier important pour le développement local, ici et ailleurs, favorisant l'emploi et la création de richesses. Dans les pays industrialisés, les problématiques environnementales se traduisent par la création de nouveaux marchés liés à la demande croissante par les consommateurs de matériaux de construction naturels. Pour le matériau terre, cette demande est relayée par la presse généraliste et spécialisée à l'occasion de l'exposition « Ma Terre Première, pour construire demain » présentée à la Cité des Sciences et de l'Industrie. Le matériau terre présente de nombreux atouts écologiques, par sa faible énergie grise, son caractère recyclable, sa grande inertie thermique permettant de réguler les écarts de température, ses capacités de régulation hygrométrique liée à la sensation de confort. La demande sociétale conduit les industriels de la brique cuite à proposer une gamme de produits en terre crue sur le marché (briques, enduits, matériaux de remplissage, panneaux prêts à l'emploi, peintures à l'argile, etc.). Simultanément, les carrières de granulats souhaitent valoriser leurs importants stocks de fines argileuses issues du lavage de leurs graviers et de leurs sables. Ainsi, à l'échelle nationale, le contexte est favorable à la mise en place d'une filière de la construction en terre aux bases techniques approfondies et à l'élaboration de règles professionnelles, première étape avant la normalisation et la démocratisation des différents procédés de mise en œuvre du matériau terre.

Contexte technique et scientifique dans le cadre restreint de la construction en terre

Pourtant, depuis 2000 ans, les techniques de construction en terre crue n'ont presque pas évoluées. Dans de nombreux pays (Allemagne, Etats-Unis, Australie, Corée du Sud), un gain de productivité a été obtenu par la mécanisation et l'industrialisation des techniques de construction traditionnelles. L'approche scientifique et technique classique de la construction en terre découle des méthodes mises au point par les ingénieurs du génie civil et de la mécanique des sols, dont un certain nombre d'essais ont très tôt été intégrés par le laboratoire CRAterre dans son champ disciplinaire (essai proctor, limites d'Atterberg, granulométrie, sédimentométrie, bleu de méthylène, etc.). La plupart des recherches sur le matériau terre sont axées sur la caractérisation mécanique et thermique du matériau terre et restent dans leur ensemble assez sommaires, permettant d'avoir simplement accès à des valeurs qui peuvent être utilisées pour du contrôle, pour comparer les matériaux entre eux et effectuer un classement. Elles ne permettent pas d'appréhender le comportement du matériau et les tests ne peuvent déboucher que sur une connaissance et une compréhension partielle des phénomènes mis

en jeu. Le matériau terre est alors vu comme un solide continu dont on essaie de caractériser les propriétés macroscopiques sans établir de lien avec sa microstructure. Cette approche repose sur deux idées :

- La terre est un matériau trop complexe et trop diversifié pour être compris : les argiles en sont la plus parfaite illustration. Le matériau est donc vu comme une « boîte noire » que l'on observe de l'extérieur, et qui apparaît alors comme un solide continu.
- Le matériau terre est très mal connu et il existe à l'heure actuelle très peu de recherches le concernant.

Nous verrons qu'il est possible de prendre le contre-pied de ces deux assertions.

La question de la cohésion

Au début des années 2000, une question, dans le cadre d'un programme de recherche nommé TERRA, va permettre l'émergence d'une nouvelle approche. Elle concerne la nature de la cohésion et de la décohésion du matériau terre. Comment bâtir avec une matière qui se change si facilement en boue ? Par quel miracle ce même matériau peut-il résister à la charge considérable d'un édifice de plusieurs étages ? Autrement dit, comment tiennent les constructions en terre ? Cette question, anodine en apparence, implique de faire appel à des outils théoriques extrêmement récents des sciences de la matière. Elle est de nature à modifier en profondeur le regard de la communauté scientifique, et plus généralement de la société, sur ce matériau. Par le croisement avec la pensée architecturale, elle amène à de nouvelles façons de construire et d'utiliser ce qui apparaît désormais comme un béton d'argile. Jusqu'à une époque très récente, les physiciens ne savaient pas justifier l'existence d'un simple château de sable, ou expliquer pourquoi il s'écroule lorsqu'il est trop sec. Quid dès lors de la cohésion d'un mur en terre, matériau bien plus complexe ?

Approche granulaire et colloïdale du matériau terre

Pour répondre, il faut commencer par plonger au coeur de cette terre pour explorer ses constituants, leurs organisations spatiales et leurs différents modes d'interactions. La terre, comme le sable ou le béton, apparaît alors comme une matière divisée, faite de grains. Chaque terre est un mélange de grains de différentes tailles qui portent des noms différents en fonction de leurs dimensions. Des plus gros aux plus petits, ce sont les cailloux, les graviers, les sables, les silts et les argiles, dont la proportion varie d'une terre à l'autre. Les disciplines relativement récentes que sont la physique des milieux granulaires secs (« physique du tas de sable ») et la physique des milieux granulaires humides (« physique du château de sable ») offrent un éclairage nouveau sur le matériau terre. Les cailloux, graviers, sables et silts constituent le squelette granulaire de la terre : ils apportent leur rigidité au matériau. La fraction fine de la terre, inférieure à deux microns et communément appelée argile, est sensiblement différente. Les particules qui la composent sont si petites qu'elles sont invisibles à l'oeil nu. Mélangées à l'eau, elles se présentent sous la forme d'une pâte de couleur homogène, qui fait penser à une *sorte de colle*. Elles font partie de la vaste famille des *colloïdes* (du grec *kolla*=colle et *eidōs*=sorte de) et introduisent un degré de complexité supplémentaire, plus physico-chimique, aux échelles les plus fines. L'éclosion des nanosciences, la physico-chimie des colloïdes et des interfaces remettent au goût du jour les questions à résoudre. Pour comprendre ce matériau de construction, la terre est envisagée dans un premier temps comme une matière en grains. La physique des milieux granulaires secs et la physique des milieux granulaires humides sont explorées afin de décrire les comportements physiques de cette matière. Des techniques de construction innovantes, qui découlent de cette compréhension, sont présentées. Dans un deuxième temps, l'argile est envisagée comme une matière colloïdale. Comme beaucoup de systèmes naturels, le liant argileux est un mélange de particules aux propriétés de surface différentes, contenant à la fois des charges permanentes négatives et des charges variables avec le pH et la force ionique. Ces systèmes mixtes sont dits hétérocoagulés. Des pistes de recherche, qui découlent de cette compréhension, sont présentées.

La terre est un béton d'argile

Le fil conducteur de cette double approche granulaire et colloïdale qui est présentée ici est le suivant : la terre est un béton d'argile. « Béton » est un terme générique : il désigne un matériau de construction composite fabriqué à partir de granulats agglomérés par un liant. Le béton, dans lequel les graviers et les sables sont agglomérés par le ciment, présente ainsi des analogies essentielles avec la terre, dans laquelle les cailloux, graviers, sables et silts sont agglomérés par les argiles. De cette prise de conscience découle la leçon suivante : la plupart des innovations majeures qui, au cours des 30 dernières années, ont menées à la mise au point des spectaculaires bétons à ultra hautes performances sont directement transférables au matériau terre.

Approches croisées

L'approche granulaire et colloïdale présentée ici s'appuie sur une démarche pluridisciplinaire. Les connaissances rassemblées font appel à la physique des grains secs, la physique des grains humides, la physico-chimie des colloïdes et des interfaces, la science des argiles et la science des oxydes. La grande variété de colloïdes minéraux présents dans la fraction argileuse nécessite également de faire appel à la minéralogie et à la science du sol (pédologie). Les sciences et techniques développées pour des applications industrielles de matériaux proches de la terre, comme le béton ou les céramiques, sont également abordées. D'autre part, de nombreux colloïdes du sol font depuis peu l'objet de recherches actives pour des applications de pointe. Par exemple, une argile nommée halloysite, en forme de nanotubes, est utilisée pour confectionner des matériaux qui absorbent et stoppent les ondes électromagnétiques ou comme nanocapsules pour des applications médicales. Ainsi, depuis quelques décennies, les avancées scientifiques concernant le comportement physico-chimique du

matériau terre et surtout de ces constituants pris séparément (grains, argiles et autres colloïdes, eau) sont considérables. Ces approches croisées mènent à deux constats :

- A l'heure actuelle, la terre est une des matières les plus étudiées au monde par des chercheurs de spécialités diverses.
- En dépit de la diversité et de la complexité du matériau terre, ces avancées scientifiques permettent de mieux connaître ses différents constituants, leurs propriétés de surface et leurs modes d'interactions. Cela constitue une première étape pour établir des liens entre la microstructure du matériau et ses propriétés macroscopiques.

L'objectif de nos travaux est donc de faire le point sur ces nouvelles connaissances. Que sait-on en 2011 sur la terre et ses constituants ? Comment ces nouvelles connaissances peuvent élargir le champ des possibilités du matériau terre pour la construction ? L'originalité de la démarche présentée ici consiste à juxtaposer des connaissances glanées dans des champs disciplinaires très variées et à les associer à de nombreuses expériences simples, afin de construire un discours cohérent et nouveau sur le matériau terre pour la construction. Cette démarche favorise l'interdisciplinarité, permet de dégager de nouvelles pistes de recherche et contribue à l'innovation constructive.

Plan de la thèse

Ce manuscrit est organisé en quatre parties. Les deux premières sont consacrées à l'approche granulaire du matériau terre, tandis que les deux dernières concernent l'approche colloïdale.

La partie 1 « Terre : matière en grains » a fait l'objet d'un ouvrage, édité par les éditions Belin et la Cité des sciences et de l'industrie, co-écrit avec Laetitia Fontaine, publié en 2009 et intitulé « Bâtir en terre, du grain de sable à l'architecture ». Les pages qui concernent l'approche granulaire du matériau terre pour la construction ne sont donc pas reproduites ici. Par une série de manipulations simples et contre-intuitives, l'ouvrage illustre la physique du tas de sable et la physique du château de sable en établissant des liens avec la construction en terre. Pour les grains secs, les thématiques abordées sont les empilements de grains, l'angle de repos et d'avalanche, la ségrégation granulaire et les chaînes de forces. Pour les grains mouillés sont abordés les questions de la tension superficielle de l'eau, de la cohésion capillaire dans un milieu granulaire et plus spécifiquement de la cohésion capillaire dans un mur en terre.

La partie 2 « Chantiers expérimentaux » présente une série d'expérimentations à l'échelle 1 qui découlent de cette approche granulaire. L'objectif de cette partie est d'illustrer l'articulation entre l'approche phénoménologique de la matière présentée précédemment et l'approche de l'architecte consistant à expérimenter à l'échelle 1 en conditions réelles de chantier. Cette partie présente en particulier les prototypes réalisés par les architectes Jean-Marie Le Tiec et Xavier Porte, qui ne sont pas des travaux personnels. Toutefois ils sont présentés ici, avec l'autorisation de leurs auteurs, car leurs travaux découlent en partie de l'approche granulaire présentée dans la partie 1 et nous donnons ici des explications neuves sur le comportement physique des matériaux mis en œuvre. Ces deux approches architecturales et scientifiques sont présentées ensemble, comme un tout, car l'intérêt de cette démarche interdisciplinaire réside dans les liens tissés de la matière à l'architecture.

La partie 3 « Argile : matière colloïdale » introduit les concepts de la physico-chimie des colloïdes, en s'appuyant notamment sur la différence entre les argiles, qui présentent une charge électrique permanente, et les oxydes, qui présente une charge électrique variable avec le pH et la force ionique. Puis les constituants de la fraction argile du matériau terre sont présentés, notamment les argiles (au sens minéralogique) et les oxydes de fer. Il s'agit de mettre en exergue de manière plus prononcée la différence entre les interfaces argile-eau et oxyde-eau et d'intégrer des données provenant de la science du sol. Enfin les interactions oxyde-oxyde, argile-argile et argile-oxyde sont décrites et illustrées par des expériences simples.

Sur la base de l'approche colloïdale du matériau terre, la partie 4 « Piste de recherche » s'attache à illustrer comment cette compréhension peut déboucher sur des applications innovantes visant d'une part à couler la terre à l'état liquide comme un béton autonivelant et d'autre part à consolider le matériau après coulage pour pouvoir rapidement le décoffrer.

Sommaire

Partie 1

Terre : matière en grains

1 Qu'est-ce que la terre ?

- 1.1 Le sol, un matériau recyclable
- 1.2 La terre est faite de grains
- 1.3 La terre est un béton d'argile
- 1.4 Des grains, de l'eau et de l'air

2 La physique du tas de sable

- 2.1 Remplir les vides
- 2.2 Des grains qui frottent
- 2.3 Des grains qui ne se mélangent pas
- 2.4 Sous la poussée des grains

3 La physique du château de sable

- 3.1 De l'eau pour construire
- 3.2 Ce qui fait tenir les châteaux de sable
- 3.3 Ce qui fait tenir un mur en terre
- 3.4 Sous la poussée des grains

4 Physique et chimie des boues d'argile

- 4.1 Le feuillet d'argile
- 4.2 Les argiles gonflent et fissurent
- 4.3 Quand l'électricité s'en mêle
- 4.4 Les gels d'argile

Partie 2		
Chantiers expérimentaux	23	
1	Pisé coulé de Jean-Marie Le Tiec	27
1.1	Prototype d'habitat léger de loisir de Jean-Marie Le Tiec	28
1.2	Problématique du remplissage terre	32
1.3	Solution : un nouveau matériau	34
1.4	Utilisation pour la rénovation	38
2	Prototype terre et tasseaux de bois de Xavier Porte	41
2.1	Un prototype d'habitat pour SDF	42
2.2	Remplissage terre	46
3	Grain et armature	53
3.1	Un musée construit en sable	54
3.2	Revue des systèmes constructifs composés de grains liés par une armature	55
3.3	La tour de sable	62

Partie 3	
Argile : matière colloïdale	77
1 Systèmes colloïdaux	79
1.1 Etat dispersé et état coagulé	80
Colloïdes et mouvement brownien Dispersion et coagulation Stabilité des suspensions diluées Viscosité des suspensions concentrées	
1.2 Interface solide/solution	81
Mobilité électrophorétique Potentiel zeta Origine de la charge électrique de surface Double couche électrique Couche diffuse de Gouy Compression de la couche diffuse et longueur de Debye Couche compacte de Stern Adsorption spécifique d'ions dans la couche compacte de Stern	
1.3 Interactions entre particules	88
Force répulsive osmotique Force attractive de Van der Waals Compression de la couche diffuse et bilan des forces Adsorption de contre-ions dans la couche de Stern et bilan des forces Théorie DLVO : osmose vs. Van der Waals Barrière énergétique, temps et température Force d'hydratation : une autre force répulsive Force de corrélation ionique : une autre force attractive	
1.4 Observations macroscopiques	91
Vitesse de sédimentation Hauteur de sédimentation	
1.5 Détermination expérimentale de la charge de surface	93
Proton et charge variable des oxydes Cations et charges permanentes des argiles Proton et charge hétérogène des argiles	

2	Constituants du liant argileux	103
2.1	Argiles	104
	Kaolinite Smectite Illite Autres argiles des sols	
2.2	Oxydes de fer	128
	Goethite Hématite Ferrihydrite Lépidocrocite Fougérite	
3	Interactions entre colloïdes	161
3.1	Interactions oxyde-oxyde	162
	Effet du potentiel zeta Effet du pH Effet du sel Effet de la nature de l'électrolyte Comportement anormal de la silice	
3.2	Interactions argile-argile	164
	Différents modes d'association Effet du pH Effet du sel	
3.3	Interactions argile-oxyde	176
	Généralités sur l'hétérocoagulation Exemples de systèmes hétérocoagulés Argiles – oxydes	

Partie 4	
Pistes de recherche	191
1 Vers les bétons d'argile	193
1.1 Premiers chantiers expérimentaux	194
Siège social du groupe Brémond	
Entreprise Caracol	
Université de Mokpo (Corée du Sud)	
1.2 Objectifs, enjeux et perspectives	197
Enjeux économiques	
Enjeux sociaux	
Enjeux environnementaux	
Problématique technique et scientifique	
2 Couler la terre à l'état liquide	201
2.1 Salinité et acidité	202
Bains d'eau salée et d'eau pure	
Modifier le pH	
Action combinée du pH et de l'échange d'ions	
2.2 Anions multivalents complexants	203
Adsorption d'anions multivalents et inversion de la charge positive des bords	
Complexation et précipitation des cations multivalents flocculants	
2.3 Répulsion électrostatique	206
Polyélectrolytes anioniques	
Molécules peignes	
3 Solidifier la terre après coulage	213
3.1 Consolidation de la solution	214
Polymérisation d'espèces monomères	
Transition sol-gel de solutions de macromolécules	
3.2 Coagulation directe de la suspension	215
Biodégradation spontanée du défloculant	
Direct Coagulation Casting	
3.3 Hétérocoagulation directe de la suspension	216
Argiles et macromolécules positives	
Oxydes métalliques et macromolécules négatives	
Argiles et oxydes	
3.4 Application à la construction en terre	218

Partie 1

Terre : matière en grains

Les travaux présentés dans cette partie ont fait l'objet d'un ouvrage, édité par les éditions Belin et la Cité des sciences et de l'industrie, co-écrit avec Laetitia Fontaine, publié en 2009 et intitulé :

« Bâtir en terre, du grain de sable à l'architecture »

Ce livre a été publié à l'occasion de l'exposition « *Ma Terre première pour construire demain* », conçue et réalisée par la Cité des Sciences et de l'Industrie et le laboratoire CRATERRE-ENSAG (auteurs : Romain Anger, Laetitia Fontaine et Hugo Houben).

Une petite version de l'exposition, intitulée « *Grains de Bâisseurs – Construire en terre, de la matière à l'architecture* », a également été conçue et réalisée par le laboratoire CRATERRE-ENSAG, la galerie Euréka (CCSTI de Chambéry) et la Turbine (CCSTI de Cran-Gevrier).

Le livre a été récompensé par deux prix :

- Prix *Le goût des sciences* du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
- Prix *Roberval*

Les pages qui concernent l'approche granulaire du matériau terre pour la construction ne sont donc pas reproduites ici.

Ces travaux ont été déclinés sous la forme de multiples produits (ateliers pédagogiques, films, conférences expérimentales, etc.) présentées dans le rapport d'activité « Grains de Bâisseurs 2004-2010 » disponible sur le site internet du laboratoire CRATERRE-ENSAG :

<http://craterre.org/diffusion:ouvrages-telechargeables/view/id/e694a44cce678fcf424b388887c2d8cb>

L'ensemble de ces activités a été récompensé par le prix *Adolphe Pacault de vulgarisation scientifique*.

Partie 2

Chantiers expérimentaux

Dans cette partie sont présentés deux prototypes imaginés par les architectes Jean-Marie Le Tiec et Xavier Porte de l'ENSAG. Leurs travaux ont fait l'objet de mémoires. Il ne s'agit donc pas de mes travaux personnels. Ils sont toutefois présentés ici car l'idée de ces deux systèmes constructifs découle en partie de la compréhension du comportement de la matière en grains, à partir des expériences contre-intuitives présentées dans la partie 1. L'objectif est d'illustrer l'articulation entre l'approche phénoménologique de la matière présentée précédemment et l'approche des Grands Ateliers consistant à expérimenter à l'échelle 1 en conditions réelles de chantier. Dans un système d'enseignement et de recherche où les architectes, les ingénieurs et les physico-chimistes sont généralement séparés, ces expérimentations démontrent l'intérêt d'amener la science de la matière au sein d'une école d'architecture afin de favoriser l'innovation constructive.

La description technique et architecturale de ces deux projets (contexte du projet, concepts architecturaux, structures bois, etc.) sont reprises des travaux de Jean-Marie Le Tiec et Xavier Porte avec leurs autorisations. La nouveauté par rapport à leurs mémoires respectifs concerne les explications relatives au matériau et les parallèles effectués avec les expériences et les concepts scientifiques de la partie 1. Ces deux approches architecturales et scientifiques sont présentées ensemble, comme un tout, car l'intérêt de cette démarche interdisciplinaire réside dans les liens tissés de la matière à l'architecture.

Dans cette partie 2, comme dans la partie 1, ma contribution personnelle est indissociable de celle de Laetitia Fontaine. Cette partie 2 sera également reproduite dans son manuscrit de thèse.

1. Pisé coulé de Jean-Marie Le Tiec

Le croisement de l'approche phénoménologique de Grains de Bâisseurs, consistant à mettre en évidence le comportement physico-chimique du matériau terre à l'aide d'expériences contre-intuitives, et de la démarche expérimentale des Grands Ateliers, consistant à tester des prototypes à l'échelle 1 en conditions de chantier, a conduit à la réalisation de plusieurs systèmes constructifs originaux conçus par des étudiants architectes de l'ENSAG.

Le premier d'entre eux a été surnommé « pisé coulé ». Il est basé sur la mise au point d'un matériau terre dont la granulométrie modifiée et la teneur en eau maîtrisée lui confèrent les propriétés d'un béton d'argile à affaissement nul : ce matériau granulaire colle autant qu'un mortier visqueux mais ne s'affaisse pas lorsqu'il est coulé.

Dans un premier temps, ce matériau a été conçu dans le cadre de la réalisation d'un prototype d'habitat léger de loisir à ossature bois. En tant que matériau de remplissage, il a l'avantage de n'opérer aucune poussée horizontale sur les coffrages, qui peuvent être légers et rapides à poser, à l'instar de simples cannisses de roseaux déroulées et agrafées de part et d'autre de l'ossature légère en bois.

Dans un deuxième temps, ce même matériau a été utilisé pour la restauration du bâti ancien en pisé de la région. Il permet de boucher des trous et fissures de plus de 15 cm d'épaisseur sans s'affaisser, alors qu'un mortier en terre classique s'affaisse au-delà de 3 cm d'épaisseur.

1.1. Prototype d'habitat léger de loisir de Jean-Marie Le Tiec

Contexte du projet

Dans le cadre du développement touristique du Nord Isère, la volonté des communes impliquées dans le Contrat Global de Développement Isère Porte des Alpes est de créer un nouveau type d'habitat tourné vers le tourisme vert et le tourisme de proximité de courte durée. Ces communes expriment le désir de créer de nouveaux lieux d'hébergement, essentiellement des gîtes ruraux et des habitats légers de loisirs. Cette volonté croise un autre objectif du contrat de développement, celui de valoriser le territoire, en renforçant l'identité des communes par la mise en valeur du patrimoine bâti en pisé et des paysages. Pour répondre à cette double demande touristique et identitaire, Jean-Marie Le Tiec (Le Tiec, 2005) choisit de concevoir un projet d'habitat léger de loisirs construits avec les ressources locales que sont la terre à pisé et le bois (Fig. 1 et Fig. 2). Il explore, expérimente et met au point un nouveau système constructif dans le cadre plus général d'une réflexion sur l'habitat minimum et l'architecture contemporaine : comment répondre de façon simple et économique au problème de l'habitat du plus grand nombre, sans négliger les qualités architecturales et les qualités d'usage?

Objectifs architectural et technique

D'un point de vue architectural, l'objectif est de repenser l'emploi de la terre dans un domaine de la construction proche de celui de l'habitat d'urgence basé sur les principes de surfaces minimum, de possibilité d'évolution, de rapidité d'exécution, de coût de construction et de légèreté d'implantation. L'architecture envisagée prend de la distance par rapport à l'habitat traditionnel et se rapproche du rêve des cabanes, en privilégiant le rapport intérieur/extérieur et l'association masse/ossature. En somme, il s'agit de construire vite, léger et démontable.

Fig. 1 – Prototype d'habitat léger de loisir alliant la terre à pisé et une ossature en bois légère. D'après Le Tiec (2005).

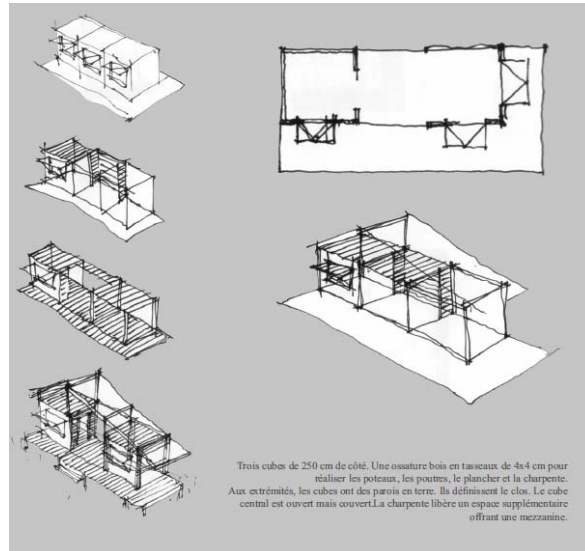


Fig. 2 – Croquis à main levée du prototype d'habitat léger, constitué de l'assemblage minimaliste de 3 cubes de faible portée. D'après Le Tiec (2005).

D'un point de vue technique, l'objectif est d'élaborer un nouveau système constructif qui, en associant l'ossature légère et le remplissage terre, permet de construire vite à travers la recherche :

- d'un système ossature bois léger, facile, rapide et économique.
- d'un système pour le remplissage léger, facile, rapide et économique.
- d'un mélange d'agrégats pour un remplissage facile, rapide et économique.

Choix architecturaux

Pour répondre à ces objectifs, Jean-Marie Le Tiec choisit de travailler sur la légèreté (), le coût de construction, la finesse du rendu esthétique, l'intégration au site et l'évolutivité des bâtiments. La conception du projet est guidée par les 7 principes suivants.

Construit avec des matériaux locaux

Pour répondre à la demande des communes du Nord - Isère qui cherchent à valoriser leur patrimoine pisé et l'identité de leur territoire. Le choix de la terre et du bois comme matériaux privilégiés s'impose comme une évidence pour travailler la masse et l'ossature, réfléchir à une adéquation entre le lourd et le léger.

Léger

Pour l'ancrage au sol et la mise en oeuvre. Cela paraît contradictoire avec l'emploi de la terre, mais pourquoi ne pas explorer de nouveaux types de mise en oeuvre faciles et rapides, plus simples que le pisé ?

Modulaire

Avec une structure bois à section unique définissant la portée maximale et donc la trame constructive, pour baisser les coûts et faciliter l'évolutivité.

Evolutif

Pour offrir la possibilité d'éventuels agrandissements et modifications, pour une meilleure adéquation aux besoins qui peuvent changer et également pour offrir la possibilité d'un démontage qui ne laisse aucune trace sur l'environnement. (Un impact au sol minimum peut y contribuer).

Minimaliste et économique

Simplicité de la structure et des matériaux et de la mise en oeuvre
Optimisation de l'espace

Evolutif

Agrandissements, rétrécissements possibles
Réaffectation des espaces à une autre activité envisageable

Réversible

Fondations légères

Matériaux naturels

Structure démontable

Rapport au lieu

Flexibilité dans la disposition des ouvertures

Variété dans le choix des peaux selon le lieu d'implantation

Description du projet

Le prototype est un petit habitat linéaire relativement compact et spartiate. Cet habitat exprime la volonté d'aboutir à une expression architecturale simple qui vise une insertion harmonieuse dans le paysage et une réponse économique aux problèmes de l'habitat sans négliger les qualités architecturales. Il se présente sous la forme d'une architecture minimum généreusement ouverte sur l'extérieur, qui instaure une relation privilégiée entre le dedans et le dehors pour répondre aux attentes des vacanciers qui recherchent une proximité avec la nature. Cet habitat, d'environ 30 m² avec au minimum une salle d'eau, un wc, un coin cuisine et une chambre / salon, doit :

- respecter le site et avoir un impact minimum sur le lieu de son implantation,
- être évolutif, c'est à dire pouvoir être agrandi, ou affecté à une autre activité de type tertiaire,
- être facile et rapide à mettre en oeuvre,
- avoir un coût de construction mais aussi de déconstruction peu élevé.

Un habitat de loisirs a une durée de vie dépendante des aléas du marché touristique et il semble judicieux de penser dès la conception au démontage et à la réversibilité du bâtiment. Dans cet esprit, le projet est posé sur des fondations légères. Ainsi décollée du sol, la construction a un impact mineur sur le site. Les matériaux mis en oeuvre sont des matériaux locaux non transformés et non traités : le bois et la terre. Le projet est conçu à partir d'une section de bois unique et d'une terre non stabilisée qui permettent une mise en oeuvre facile et rapide et répondent à un impératif économique évident. Il associe la masse et l'ossature, le lourd et le léger, le clos et le ouvert. Montée sur une dalle bois préfabriquée, la structure est composée de portiques bois assemblés pour constituer très rapidement un grand parapluie permettant de continuer le chantier à l'abri des intempéries. Les différentes peaux et remplissages sont donc mis en place dans des conditions optimales pour faciliter un chantier rapide et peu coûteux. Le système d'ossature bois offre une grande liberté dans l'évolutivité du projet : on peut en fonction du contexte agrandir ou rétrécir les espaces habitables, et on est libre de changer les peaux selon les besoins ou les contraintes liées au site.

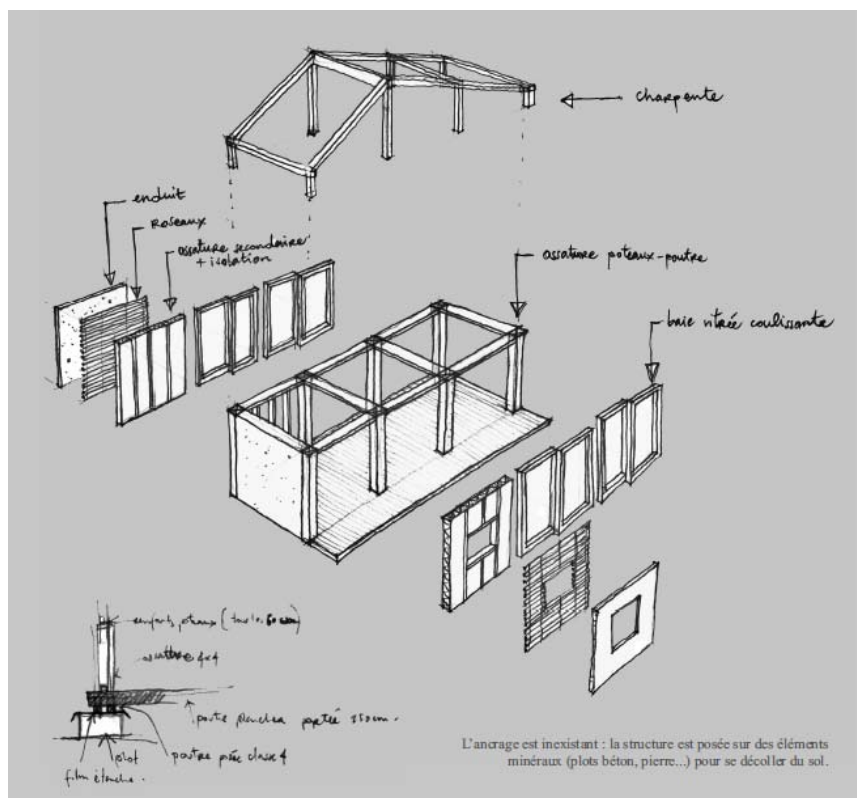


Fig. 3 – Schéma de principe de la liaison des différents éléments entre eux. D'après Le Tiec (2005).

Structure bois

L'originalité de la structure bois est d'être entièrement composée de tasseaux de section carré de 4 cm de côté (Fig. 4) : le plancher, les poteaux, les poutres et la charpente sont tous réalisés avec ces éléments de faible section. Le plancher est assemblé en atelier. Les tasseaux sont vissés à l'horizontale les uns contre les autres (Fig. 5). L'ossature fixée sur le plancher est tramée en fonction de la dimension standard des panneaux OSB (250x125 cm), pour former un assemblage de cubes de 250 cm de côté. Les éléments verticaux moisent les éléments horizontaux (Fig. 4). Le montage des cubes se fait en deux temps. Dans un premier temps, deux faces du cube sont assemblées au sol. Elles définissent la hauteur de la toiture. Cet assemblage se fait très rapidement et sans difficulté. Dans un deuxième temps, ces deux faces sont levées à la verticale, et des traverses horizontales sont fixées pour faire le lien entre les deux premières faces du cube. Le montage nécessite trois personnes : la première tient debout le panneau préalablement monté au sol, la seconde tient l'élément horizontal à fixer et la troisième fixe les deux parties ensemble. Lorsque le premier cube est monté, le second est assemblé de la même façon et il est lié au premier, créant ainsi un troisième cube. Les cubes étant assez légers, on peut soulever le premier pour le mettre sur le second. Quatre personnes peuvent aussi soulever les deux cubes pour en glisser un autre en dessous et ainsi créer des structures verticales. La légèreté de la structure est un avantage déterminant pour la simplicité et la rapidité du montage.

Au final, la structure bois semble pertinente par sa simplicité et sa rapidité de mise en oeuvre. Elle est très légère et permet une multitude de possibilités en terme d'assemblage de modules de cubes. De plus, elle n'oppose aucune résistance lors du démontage. Cependant on constate une grande faiblesse de la structure quant à la rigidité de l'ensemble. Les éléments bois sont fins et élancés, ils sont donc relativement souples. Le parti pris volontaire d'en avoir peu, fait que la structure est insuffisamment contreventée et nécessite l'ajout d'éléments pleins ou d'équerres aux angles (Fig. 7).

Fig. 4 – La structure en bois est entièrement réalisée à partir d'une section de tasseau de bois unique, de 4x4 cm². Le plancher est constitué de l'assemblage de ces éléments. Les éléments horizontaux moisent les éléments verticaux pour former les poteaux et les poutres. D'après [Le Tiec \(2005\)](#).





Fig. 5 – Assemblage en atelier des tasseaux de bois pour former le plancher. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 8 – La structure parapluie, réalisée avant le remplissage des murs, permet de travailler à l'abri de la pluie. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 6 – Tous les éléments sont légers et transportables, comme par exemple le plancher, posé sur des fondations légères, et le premier cube, qui a été déposé sur le plancher. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 9 – Les faces intérieures des cubes sont fermées par des panneaux légers d'OSB. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 7 – Des contreventements provisoires permettent de stabiliser la structure pendant le chantier. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 10 – L'ossature en bois est terminée. Le remplissage des murs avec de la terre peut commencer. D'après Le Tiec (2005).

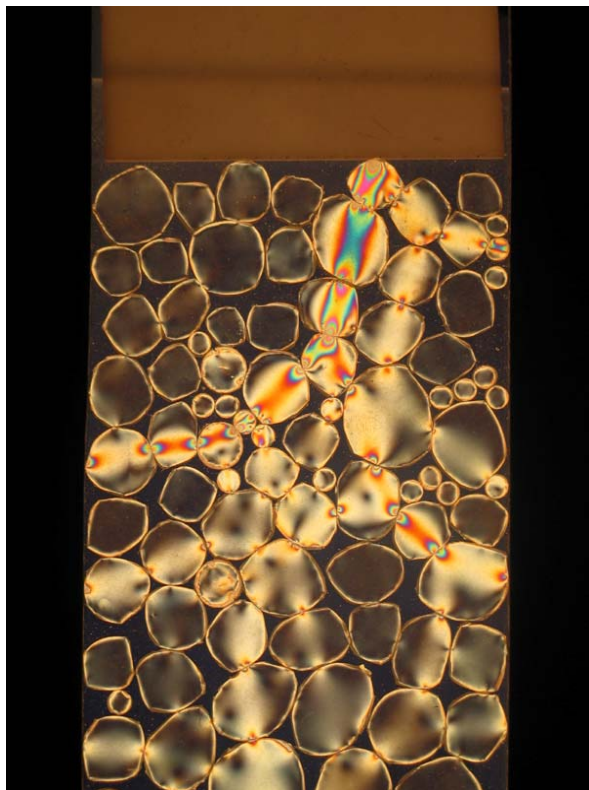


Fig. 11 – Les chaînes de force redirigent la poussée horizontale sur les côtés, directement dans les coffrages.

1.2. Problématique du remplissage terre

Il peut sembler à priori très simple et rapide d'utiliser de la terre comme matériau de remplissage dans cette structure en bois. Pourtant, il n'en est rien. La terre est un matériau lourd (environ 2000 kg/m^3) y compris pour une épaisseur de paroi de 12 cm seulement. Ce poids des grains, au moment de la mise en œuvre, est fortement redirigé par les chaînes de forces sur les côtés (Fig. 11). Dans le cas du pisé, cette poussée implique l'utilisation de coffrages très résistants et sophistiqués, qui constituent un matériel lourd et onéreux, en contradiction avec les principes de légèreté, de rapidité de mise en œuvre et d'autoconstruction du projet architectural de Jean-Marie Le Tiec. Sur un chantier, la mise en place de ces coffrages représente approximativement la moitié du temps de mise en œuvre du mur en pisé, le compactage proprement dit, pourtant long, ne constituant que l'autre moitié. Ces longs délais de mise en œuvre conduisent à des coûts au m^2 prohibitif pour le plus grand nombre et font du pisé un matériau de luxe en France et en Europe : de 400 euros à 600 euros le m^2 environ. Pour revaloriser la terre à pisé dans le Nord - Isère, où ce matériau local est aujourd'hui délaissé, il est indispensable de proposer un mode de mise en œuvre simple, rapide et peu coûteux, correspondant à la réalité du marché actuel de la construction représenté par les clients et les entreprises du bâtiment. Il s'agit donc de réfléchir à une technique nouvelle, facile à mettre en œuvre et qui conserve les qualités techniques et esthétiques des constructions en terre.

Plusieurs pistes sont explorées :

- trouver un mode de mise en œuvre qui libère le chantier et les acteurs de la lourdeur de la construction en pisé : coffrages lourds et peu maniables, psoir et compresseur épuisant pour les ouvriers et bruyants
- imaginer un coffrage minimum, léger et peu coûteux qui puisse être laissé dans les murs après usage, sorte de coffrage perdu en ossature légère facile à installer
- mettre en œuvre la terre de manière simple, en évitant l'étape fastidieuse duamage par couches successives du mur en pisé et en limitant au minimum les poussées latérales du mur sur le coffrage extérieur fin

Plusieurs essais sont réalisés pour observer les incidences du remplissage terre sur la structure bois et répondre à un ensemble de questions techniques. La structure très fragile peut-elle supporter sans déformation un remplissage en terre ? Faut-il renforcer les éléments verticaux et ajouter des poteaux tous les 62,5 cm pour éviter des poussées horizontales trop importantes du remplissage sur les éléments de coffrage ? Le remplissage suffit-il pour contreventer la structure ? Le remplissage suffit-il pour lester la structure et éviter un ancrage au sol ?

Dans un premier temps, la structure est contreventée par des panneaux OSB du côté intérieur de la structure. Ils servent de finition intérieure et de coffrage pour le remplissage terre qui s'effectue plus aisément du côté extérieur du bâtiment. Les panneaux OSB sont d'une épaisseur volontairement réduite (10 mm) pour pouvoir vérifier les poussées du remplissage sur ces panneaux. D'autre part, plus les panneaux sont fins et légers, plus le coût de la construction est réduit. La structure est remplie avec une terre dont la granulométrie correspond aux proportions idéales pour la mise en œuvre d'un mur en pisé damé (52% de cailloux, 25% de graviers, 13% de sables, 10% d'argiles). Ce premier matériau de remplissage est testé pour différentes teneurs en eau.



Fig. 12 – La terre à pisé non modifiée est coulée, avec beaucoup d'eau, dans la structure en bois, qui se déforme totalement sous l'action des poussées horizontales. D'après Le Tiec (2005).

Premier essai

Entre deux panneaux OSB de 10 mm d'épaisseur. L'étape du malaxage de la terre est facilitée par la grande quantité d'eau ajoutée. Cependant les deux panneaux OSB sont imbibés d'eau et se déforment sous le poids des poussées latérales (Fig. 12), alors que pour cet essai l'espacement entre les éléments verticaux est réduit à 62.5 cm et que des liteaux ont été ajoutés horizontalement tous les 40 cm pour renforcer les panneaux. Au décoffrage, le lendemain, la terre n'est évidemment pas sèche, le mur est déformé et ne tient pas (Fig. 13).



Fig. 13 – Au décoffrage, la terre, toujours humide, s'effondre. D'après Le Tiec (2005).

Deuxième essai

La terre est mise en oeuvre à l'état plastique entre le panneau OSB intérieur et des liteaux vissés sur l'ossature verticale côté extérieur, utilisés comme coffrage rampant (Fig. 14). Le décoffrage est donc quasiment immédiat. L'étape du malaxage de la terre est plus fastidieuse qu'à l'état liquide mais la mise en oeuvre dans le coffrage est assez facile et le mur tient lors des décoffrages successifs pour monter les liteaux. Cependant le panneau OSB côté intérieur ne résiste pas aux poussées latérales et prend du ventre. En cours de route le mélange de la terre avec l'eau n'est plus maîtrisé et la teneur en eau devient plus proche de l'état liquide : le mur ne se tient plus et lors du décoffrage la partie haute glisse et s'effondre au sol (Fig. 15).



Fig. 14 – La quantité d'eau est réduite et la terre est mise en oeuvre à l'état plastique, une série de liteaux jouant le rôle de coffrage rampant. Le panneau OSB intérieur ne résiste pas à la poussée et se déforme. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 15 – Le mur s'effondre une nouvelle fois. D'après Le Tiec (2005).

Troisième essai

La terre est mise en oeuvre dans un état un peu plus sec que l'état plastique entre le panneau OSB et une canisse de roseaux déroulée au fur et à mesure que le mur s'élève (Fig. 16). Le malaxage est plus fastidieux que pour les premiers essais mais la mise en oeuvre reste aisée. Cependant les poussées sur la canisse se révèlent très vite trop fortes ainsi que sur le panneau intérieur et l'un et l'autre se déforment (Fig. 16). Lors du démontage du roseau, le panneau OSB reprend sa position initiale et pousse le remplissage vers l'extérieur causant son effondrement.



Fig. 16 – La terre est versée dans un état encore plus sec, derrière une canisse de roseau. La poussée horizontale est toujours trop grande. D'après Le Tiec (2005).

Quatrième essai

La terre est mise en oeuvre dans un état similaire au troisième essai mais l'espacement entre les éléments verticaux est ramené à 62,5 cm. Les poussées horizontales restent trop importantes (Fig. 17).



Fig. 17 – Même en réduisant l'espacement entre les poteaux, la poussée reste trop importante. D'après Le Tiec (2005).

Cinquième essai

L'espacement entre les éléments verticaux est de 62,5 cm. La terre est tamisée pour ne mettre en oeuvre que des gros éléments et les éléments très fins restés collés aux cailloux. La teneur en eau est nulle. Les poussées horizontales sont beaucoup moins fortes sur les coffrages de panneau OSB et de canisse. Il semble que la présence des sables et des argiles en trop grande quantité ne soit pas étrangère au phénomène des poussées horizontales. Ce cinquième essai constitue les prémisses d'une solution originale où la granulométrie de la terre est modifiée de façon à minimiser les poussées horizontales.

1.3. Solution : un nouveau matériau

Au terme de ces expérimentations, il apparaît clairement que la maîtrise de la granulométrie et de la teneur en eau de la terre sont des facteurs clés pour la mise au point d'un matériau facile à malaxer, autrement dit qui ne nécessite aucun outil coûteux lors du mélange, tout en limitant la poussée horizontale des grains, afin d'utiliser des systèmes de coffrages extrêmement légers, rapides à mettre en oeuvre et bons marchés.

Maîtrise de la granulométrie

Nous avons vu précédemment qu'il est possible de choisir la composition granulaire d'un béton pour obtenir un matériau qui s'étale spontanément comme un liquide afin de concevoir un béton autonivelant. Le matériau est formulé à partir de l'empilement espacé (Fig. 18). L'espacement entre les grains, qui permet de liquéfier le mélange, est obtenu non pas en ajoutant de l'eau, mais en ajoutant de plus petits grains entre les plus gros en léger excès par rapport à l'empilement apollonien. A l'image du roulement à billes, les particules plus petites augmentent la maniabilité du béton.

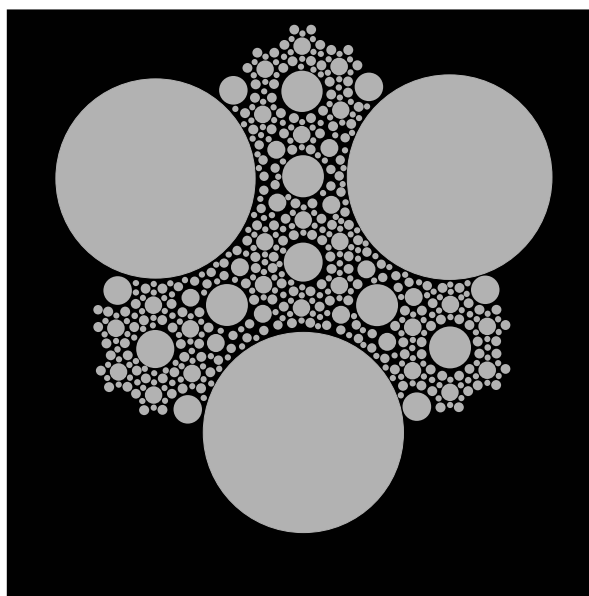


Fig. 18 – Modèle de l'empilement espacé, qui permet de réaliser des bétons autonivelants.

A l'inverse, il est possible de choisir une granulométrie qui permet de concevoir un béton ayant la propriété opposée : celle de ne pas s'affaisser. Les chercheurs du béton de ciment parlent de *bétons secs* ou à *affaissement nul*¹ (Boyle et al., 2002). Ces derniers sont utiles dans de nombreux procédés industriels incluant la mise en forme de pièces en bétons qui doivent être immédiatement démoulés afin de minimiser les délais de production. Cette logique est ici appliquée à la terre à pisé. Les sables et petits graviers sont retirés de la terre naturelle par tamisage à sec : paradoxalement, le matériau utilisé n'est pas la terre fine et sableuse qui est passée à travers le tamis, mais le refus (Fig. 19), habituellement « jeté à la poubelle », constitué de cailloux et de gros graviers et d'une quantité plus restreinte de fines (argiles et silts).

¹ En anglais : *no-slump concrete*



Fig. 19 – La terre est tamisée. Le passant constitue la partie de la terre qui est passée à travers le tamis (à droite). Le refus est constitué des plus gros granulats qui ne sont pas passés. De manière complètement contre-intuitive, c'est ce refus, habituellement jeté, qui constitue le matériau de construction approprié pour le projet d'habitat léger. D'après [Le Tiec \(2005\)](#).

En l'absence de sables et de fines en trop grande proportion, l'espacement entre les plus gros grains n'est plus possible, de sorte que ces derniers sont directement en contact et « bloquent » l'étalement. En présence d'eau, les fines et les argiles, présentes en quantité suffisante dans le refus du tamis, forment une barbotine liquide qui agglomère les cailloux et les gros graviers. Par rapport à une terre naturelle, le matériau obtenu possède des propriétés paradoxales, qui sont très utiles dans la logique d'un remplissage non porteur, léger et rapide à mettre en œuvre. Premier paradoxe : le matériau est facile à mélanger dans une bétonnière² (Fig. 20), en raison de la grande imbibition des fines qui enrobent les plus gros grains, à la manière d'une terre liquide, mais il ne s'affaisse pas au sortir de la bétonnière et forme une colonne (Fig. 21). Deuxième paradoxe : le matériau est extrêmement collant, à la manière d'un mortier visqueux, mais il ne s'affaisse pas. Cette absence d'affaissement minimise la poussée horizontale lorsque le matériau est versé dans un coffrage léger.



Fig. 20 – Le mélange de gros granulats et de fines est facile à malaxer dans une bétonnière, comme une terre liquide. D'après [Le Tiec \(2005\)](#).

Optimum de teneur en eau

Pour obtenir un matériau qui n'exerce aucune poussée horizontale, le choix d'une granulométrie adaptée ne suffit pas. Il est également nécessaire de trouver la teneur en eau idéale. Si cette teneur en eau est trop faible, le matériau n'a pas assez de cohésion et il pousse sur les coffrages à la manière d'un tas de graviers secs. Inversement, si le mélange contient trop d'eau, le matériau s'affaisse sous son propre poids et exerce une trop forte poussée horizontale sur les coffrages. Une astuce de chantier pour vérifier que la teneur en eau est bonne consiste à observer l'angle de repos du mélange à la sortie de la bétonnière (Fig. 22 et Fig. 23). Si cet angle est proche de 90°, le matériau ne s'affaissera pas sous son propre poids et ne poussera pas sur les coffrages. En résumé, ce matériau présente une certaine analogie avec le sable humide. L'expérience 9 p.149 du livre « Bâtir en terre » montre qu'il existe un optimum de teneur en eau pour lequel le sable humide présente un maximum de cohésion. Si la teneur en eau est trop importante, les ponts capillaires voisins fusionnent, et lorsque le milieu poreux est totalement saturé d'eau, l'absence d'interfaces liquide/gaz conduit à la disparition de la cohésion capillaire. Le matériau est comme un sable humide dans lequel les grains de sables sont remplacés par des graviers et dans lequel l'eau est remplacée par une boue visqueuse d'argile et d'eau. Cette boue enrobe les granulats entre lesquels elle forme des « ponts de boue ». Un excès d'eau conduit à la diminution de la viscosité de la boue qui devient trop fluide pour pouvoir coller les graviers et les cailloux.



Fig. 21 – Pourtant, à la sortie de la bétonnière, la terre forme une colonne, qui ne s'affaisse pas. D'après [Le Tiec \(2005\)](#).

² Un mélange de terre et d'eau est généralement difficile à malaxer dans une bétonnière en raison de la très grande viscosité des matériaux obtenus.



Fig. 22 – Vue du matériau à la sortie de la bétonnière. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 23 – Contrairement à un liquide qui adopte une surface horizontale et à un tas de sable qui adopte une pente de 30° environ, ce matériau présente une paroi verticale, signe qu'il n'exerce pas de poussées horizontales. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 24 – Malgré la grande imbibition du liant argileux, le matériau ne s'étale pas grâce aux interactions de contact entre les granulats. C'est un véritable béton d'argile à affaissement nul. D'après Le Tiec (2005).

Systèmes de coffrages

La structure bois a été remplie de ce mélange à l'aide de deux systèmes de coffrages différents. Dans les deux cas, la face intérieure est fermée avec des panneaux d'OSB de 10 mm d'épaisseur, qui servent de coffrage perdu et de finitions intérieures. Pour la face extérieure, un coffrage perdu de canisse de roseau constitue le premier système et un coffrage rampant de banches légères constitue la deuxième solution (Fig. 25).



Fig. 25 – A gauche : système léger de coffrage rampant, laissant la terre apparente. A droite : canisse de roseau servant de coffrage perdu. D'après Le Tiec (2005).

Les rouleaux de roseaux sont simplement déroulés et agrafés sur les poteaux en bois (Fig. 26). Le matériau est simplement versé et légèrement tassé à l'intérieur de ce coffrage léger. La poussée des grains sur les roseaux est invisible. Les outils utilisés sont très simples : brouettes, pelles, truelles, seaux (Fig. 27). Ce système de coffrage perdu, idéal pour la pose de l'enduit de finition, est largement utilisé pour la technique de construction appelée terre-copeaux de bois, où une barbotine d'argile agrège des copeaux de bois afin de constituer un matériau de remplissage isolant. Ici, les copeaux de bois sont remplacés par des graviers afin de donner de l'inertie thermique à la paroi, plus utile pour le confort d'été et plus adapté pour un habitat de loisir, au lieu de l'isolation, plus utile en hiver.



Fig. 26 – Canisse de roseau déroulée et agrafée sur l'ossature, servant de coffrage perdu. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 27 – L'outillage nécessaire à la mise en œuvre est extrêmement simple. D'après **Le Tiec (2005)**.



Fig. 30 – Aspect du mur décoffré. D'après **Le Tiec (2005)**.

Le deuxième système de coffrage est constitué de 3 bandes de six tasseaux 4x4 cm chacune (**Fig. 28**). Elles sont simplement vissées et dévissées au fur et à mesure que le mur est rempli. Il s'agit donc d'un système de coffrage grimpant rapide, léger et économique. Le mur peut être décoffré immédiatement, laissant la terre apparente sans qu'elle ne s'affaisse (**Fig. 30**), mettant une nouvelle fois les propriétés uniques de ce matériau.

Cependant, cette deuxième technique demande une plus grande attention pour le remplissage des bandes, puisque le mur de terre est visible une fois décoffré, et une plus grande vigilance pour la maîtrise de la teneur en eau du pisé coulé puisque le décoffrage est quasiment immédiat.



Fig. 28 – Deuxième système de 3 bandes vissées sur l'ossature. La bande du bas est dévissée et refixée au-dessus au fur et à mesure que le remplissage du mur progresse. D'après **Le Tiec (2005)**.



Fig. 31 – Mur terminé. D'après **Le Tiec (2005)**.

Comme dans le cas des rouleaux de roseaux, le remplissage s'effectue avec des outils très simples : ce mode de mise en œuvre est particulièrement adapté pour une main d'œuvre non qualifiée et pour l'autoconstruction (**Fig. 29**).



Fig. 29 – Même des étudiants non qualifiés y arrivent ! D'après **Le Tiec (2005)**.

Finitions

Les finitions sont réalisées à l'aide d'un simple enduit de terre sur les rouleaux de roseaux. Cet enduit est réalisé avec la fraction de la terre tamisée qui est passée à travers le tamis.



Fig. 32 – Enduit en terre sur la canisse de roseaux. D'après Le Tiec (2005).

Pour le système de coffrage rampant, la terre coulée est simplement brossée à l'aide d'une éponge. La terre fine qui enrobe les gros granulats bouche les pores et forme un enduit qui laisse apparaître les différents grains, conférant au matériau un aspect qui rappelle le pisé.



Fig. 33 – Pour le système à coffrage rampant, la terre est simplement brossée avec de l'eau, pour boucher les grosses porosités tout en faisant apparaître les granulats. La texture rappelle celle du pisé. D'après Le Tiec (2005).



Fig. 34 – Le même matériau peut être utilisé sur des chantiers de restauration. D'énormes fissures sont rebouchées avec ce béton d'argile qui ne s'affaisse pas. D'après Le Tiec et Paccoud (2006).

1.4. Utilisation pour la rénovation

Ce véritable béton d'argile à affaissement nul, baptisé *pisé coulé* (Le Tiec et Paccoud, 2006), peut aussi être utilisé pour la restauration du bâti ancien en pisé. Le pisé coulé reprend les principes du béton coulé mais avec de la terre à laquelle on peut éventuellement ajouter des liants hydrauliques. Il est employé pour reprendre en sous oeuvre un mur en pisé dégradé, pour boucher des trous, combler des fissures (Fig. 34), réparer des angles abîmés (Fig. 35) ou faire des reprises pour de nouvelles ouvertures. Ce nouveau procédé découle des expérimentations réalisées durant le *Festival Grains d'Isère* dans le cadre du partenariat du laboratoire CRATERRE avec Isère, Porte des Alpes. Parce que ce pisé coulé est formulé à partir de la seule terre à pisé du Nord Isère, il préserve l'identité et l'authenticité du pisé en lui conservant son apparence première, sa couleur et ses textures mais aussi en sauvegardant ses qualités de régulation hygrométrique. L'utilisation de la terre permet de réduire le coût de la restauration par rapport aux solutions classiques et de préserver l'aspect authentique du pisé. Le pisé coulé est un matériau local mis en oeuvre avec les mêmes techniques courantes que celles du béton.

Le projet de réhabilitation de la Grange Porcher (Fig. 36), dont les murs en pisé portent les traces des interventions successives destinées à consolider ou à créer des ouvertures, représente un véritable enjeu en matière de restauration du pisé. Il s'agit de rattraper les erreurs commises sur les différentes façades (linteaux en béton, bouchage de trous et de fissures au ciment) et de rénover des murs en pisé érodés.

Le pisé coulé est projeté sans avoir besoin d'utiliser de coffrage car il ne s'affaisse pas tout en collant fortement sur le matériau ancien. La composition très graveleuse de ce « mortier » permet d'éviter les fissures de retrait et facilite sa mise en oeuvre. Le pisé coulé est utilisé tel quel pour reprendre en sous oeuvre les angles fragilisés, les trous et les fissures, voire même tout un ensemble de murs en pisé.



Fig. 35 – Reprise d'angle en pisé coulé. D'après Le Tiec et Paccoud (2006).



Fig. 36 – Réhabilitation de la grange Porcher, Nord Isère. En haut : avant. En bas : après.
D'après Le Tiec et Paccoud (2006).

2. Prototype terre et tasseaux de bois de Xavier Porte

Le travail engagé par Jean-Marie Le Tiec autour du prototype d'habitat léger a été prolongé par plusieurs étudiants architectes qui ont, dans la même logique, réalisé des prototypes associant de la terre à pisé et des tasseaux de bois de faibles sections. Xavier Porte a notamment inventé un système constructif de tasseaux de bois empilés, non fixés, remplis de terre.

Les murs obtenus sont très rapides à monter, très économiques et entièrement démontables. La mise en œuvre ne nécessite aucun savoir-faire sophistiqué et peut être réalisée par une main d'œuvre non qualifiée. Cette expérimentation a permis de réaliser des prototypes très bon marché dans le cadre d'un projet de logement très économique pour des Sans Domicile Fixe.

L'intelligence du système réside essentiellement dans la structure bois, qui est parfaitement adaptée pour résister à la poussée horizontale de granulats servant de matériau de remplissage. La terre est simplement versée à l'aide d'un bulldozer dans cette structure faite de tasseaux de bois de faible section qui ne sont pas fixés entre eux. La combinaison de ces deux matériaux de « mauvaise qualité », qui ne présentent l'un sans l'autre aucune résistance mécanique acceptable, conduit à un modèle d'habitat esthétique dont le coût est considérablement réduit : 100 € par m² contre 1.000 à 1.500 € par m² pour une construction classique.

2.1. Un prototype d'habitat pour SDF

Contexte du projet

Ce projet expérimental est né de la volonté du Collectif des associations de bénévoles de Grenoble et du CCAS de Grenoble, de proposer une nouvelle solution d'accueil pour les personnes en grande difficulté sociale. En France, la question du logement très économique se pose aujourd'hui de manière aiguë. Sur le territoire de l'Isère, comme sur la quasi-totalité du territoire français, on se trouve dans une impasse : d'une part, un déficit de logements sociaux, et d'autre part des logements aux loyers et charges dépassant les capacités financières de nombreuses familles. Face à ces contraintes socioéconomiques, il est essentiel d'envisager de nouvelles réponses pour proposer des logements abordables et confortables, accessibles aux familles modestes. L'une des pistes possibles est de s'engager dans une innovation intégrant les enjeux dont se saisissent de nouveaux courants de la pensée constructive et architecturale, visant une meilleure maîtrise des coûts, l'utilisation de matériaux locaux, une facilité de construction permettant l'appropriation et la rapidité, un respect de l'environnement et de divers modes culturels d'habiter. Parmi ces courants, nous citerons notamment les mouvements du Vorarlberg en Autriche, de Glenn Murcutt et de l'Agence Troppo en Australie, de Samuel Mockbee avec Rural Studio et de Rick Joy aux USA. Afin de remplacer les cellules de chantier qui font, aujourd'hui, office d'hébergement d'urgence pendant la période de grand froid sur le site du Passage, à Grenoble, il a été proposé, par l'équipe de conception, de réaliser un prototype d'habitat innovant, économique, écologique et démontable.

La maîtrise d'ouvrage a été séduite par le projet *Architecture du Lien* développé par Xavier Porte (Fig. 37) pour son diplôme d'architecte (Porte, 2005). Ce projet fait appel à une architecture responsable, consciente de son environnement et propose un principe constructif innovant inspiré des stockages de bois que l'on trouve dans les scieries. Il est facile à mettre en oeuvre car c'est un assemblage de petits éléments de bois déposés les uns sur les autres puis sanglés. La sangle constitue le lien de cette architecture et permet d'assurer le recyclage de l'ouvrage en évitant d'utiliser vis, clous, colle ou liants. Les murs sont remplis de terre. La construction et la déconstruction sont prévues avec un recyclage complet des matériaux. Les éléments de bois sont peu transformés et peuvent être destinés à un nouvel usage. Les agrégats, quant à eux, retournent à la terre d'origine.

Objectifs architectural et technique

L'objectif est de concevoir un bâtiment hyper économique pour offrir une réponse rapide au manque de logements et donner accès à des logements décents à des milliers de ménages à très faible revenu. Le projet doit être pensé en intégrant les notions d'économie pour « faire le plus avec le moins ». Le système constructif doit pouvoir s'adapter à des logements de typologies diverses (maison ou petit collectif) et de différents statuts (location ou accessibilité pour des familles modestes en Nord Isère) : habitat social individuel ou collectif, habitat évolutif, habitat prêt à finir, habitat transitoire ou même habitat léger de loisir. Le but final est de proposer des solutions d'hébergements alternatives à la location de préfabriqué en hiver pour les Sans Domicile Fixe. L'approche choisie est celle de la « facilitation », qui consiste à mobiliser le potentiel et les forces vives de l'ensemble des personnes participant à la production et à l'amélioration du logement : la simplicité de mise en oeuvre du projet doit permettre d'associer les publics concernés lors du montage de l'édifice.

D'un point de vue technique, le système constructif se situe dans le prolongement du prototype d'habitat léger de loisirs initié par Jean-Marie Le Tiec. Il s'agit d'associer les matériaux locaux que sont la terre et le bois, dans une logique de respect de l'environnement et de valorisation des entreprises locales. Ce projet est l'occasion de proposer un nouveau système constructif à base de terre et de tasseaux de bois de section unique.

Fig. 37 – Prototype d'habitat très économique pour SDF alliant la terre à pisé et une ossature en bois empilée. D'après Porte (2005).



Description du système constructif

Des bois de pays sciés, de section courante, sont posés les uns sur les autres, sans liant ni colle (Fig. 38). Un système de sangles (Fig. 39) renforce le coefficient de frottement de ces éléments en bois et permet d'obtenir la rigidité de cette ossature-enveloppe qui constitue un système constructif de murs épais stables.

Une fois la double cloison de tasseaux bâtie, l'ossature en bois est remplie de terre à l'état granulaire sec (Fig. 40). Aux zones de contact entre les tasseaux de bois empilés, le frottement est considérablement augmenté par le poids des grains, qui est transmis à l'ossature. Les tasseaux sont donc « fixés » les uns aux autres par simple frottement et s'opposent à la poussée horizontale des grains.

Le mode de mise en oeuvre est simple, rapide, autant au montage qu'éventuellement au démontage. Il peut être aisément appropriable tout en garantissant une réduction des coûts d'exécution par une maîtrise de la mobilisation de la main-d'oeuvre et des délais d'exécution. Il répond aussi à des exigences environnementales par les matériaux utilisés.

Simplicité et rapidité

La rapidité du montage de l'ossature provient du fait que les éléments de bois de sections courantes, livrés par des scieurs de l'Isère, sont posés sans liant, sans colle, sans aucun assemblage usiné. Le remplissage des banches est très rapide car il utilise des pelleuses de type Caterpillar 304.5 ou mini-chargeurs de type Caterpillar 906 (Fig. 41). Par exemple, la structure-enveloppe d'un habitat de 70m² a été réalisé aux Grands Ateliers en 6 heures avec 10 étudiants (Fig. 42 et 43).

Faible Coût

Le coût du mètre cube de bois dans le département de l'Isère varie de 60 à 250 € suivant les périodes de coupes et la demande du marché. Il change aussi suivant les essences de bois comme par exemple le peuplier et le hêtre qui est peu considéré pour le bâtiment mais tout à fait utilisable avec ce système constructif qui fonctionne sans restriction avec des essences très différentes de bois de pays. Le coût du mètre cube des agrégats varie lui aussi suivant la prise en carrière ou la prise sur le terrain au moment des travaux de VRD. Il peut s'avérer presque nul lorsque les matériaux sont pris sur place. Le faible coût de la construction, et ensuite des charges, est obtenu :

- En pensant une architecture et un système constructif hyper simple.
- En faisant appel aux ressources locales, ce qui diminue les coûts de transports.
- En privilégiant la facilité de mise en oeuvre et en intégrant éventuellement une main d'oeuvre peu qualifiée.
- En offrant la possibilité aux habitants d'intervenir sur les finitions de second oeuvre et d'aménager petit à petit l'extension de leur logement.

Energie

Les murs épais peuvent être remplis de fibres pour obtenir une bonne isolation thermique. Le remplissage avec des agrégats de masse permet d'obtenir une bonne inertie thermique et une bonne isolation acoustique. Le système permet d'atteindre une bonne maîtrise de la consommation d'énergie pour le chauffage et assure une réduction des charges de fonctionnement et d'entretien. Ce système permet d'effectuer des remplissages avec divers matériaux en fonction de l'orientation de la maison et de l'emplacement des murs.



Fig. 38 – Empilement de chevrons alterné d'entretoises pour former un mur. D'après Porte (2005).

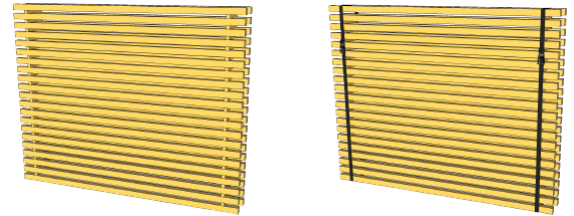


Fig. 39 – Les sangles sont tendues autour de l'assemblage et solidarissent l'ensemble. D'après Porte (2005).



Fig. 40 – Vue en coupe de l'ossature bois remplie de terre. D'après Porte (2005).



Fig. 41 – Le remplissage très rapide de l'ossature bois s'effectue à l'aide d'un bulldozer. D'après Porte (2005).

Recyclage complet

La construction et la déconstruction sont prévues avec un recyclage complet des matériaux. Ce système innovant de répartition des contraintes dans les éléments constructifs permet une récupération complète des éléments de bois puisqu'ils n'ont subi aucune transformation. Ils peuvent alors être réutilisés pour une nouvelle construction ou pour un autre ouvrage. Quant aux agrégats, ils retournent à la terre d'origine.

Qualité spatiale

La manière de penser l'espace habité est guidée par ce que nous appelons les archétypes de « la grotte et de la tente » qui font cohabiter dans un même logement des espaces lourds, massif, protecteurs et offrant un très bon confort thermique pour abriter les activités qui relèvent de notre intimité, et des espaces ouverts et transparents, transformables et extensibles vers l'extérieur, pour accueillir les activités de partage et d'échange. La gestion généreuse des espaces extérieurs et d'espaces intermédiaires enrichit la qualité spatiale de l'ensemble et permet une démultiplication de l'espace habité. Au final, le logement très économique peut être un grand logement.

Fig. 42 – Les tasseaux de bois de même section sont empilés les uns sur les autres, sans liant, ni colle, ni système de fixation. Le montage de la structure est très rapide et peut être réalisée par une main d'œuvre non qualifiée. D'après [Porte \(2005\)](#).





Fig. 43 – Ce premier prototype a été réalisé aux Grands Ateliers par 6 étudiants en l'espace de quelques heures. D'après [Porte \(2005\)](#).



Fig. 44 – Remplissage au bulldozer. D'après Porte (2005).

2.2. Remplissage terre

La structure en tasseaux de bois empilés est simplement remplie de terre à l'aide d'un bulldozer (Fig. 44). Ce mode de remplissage est extrêmement rapide. Toutefois le bulldozer peut être avantageusement remplacé par une main d'œuvre non qualifiée. C'est le choix qui a été fait pour un prototype réalisé pour et avec les SDF sur le site du passage à Grenoble (Fig. 45). Le remplissage manuel, avec des pelles et des seaux, est moins rapide, mais il offre la possibilité aux SDF de participer à l'édification de leur propre abri. Le chantier participatif devient un moment privilégié pour reconstruire un lien social auprès d'une population exclue et marginalisée. Au-delà de la pertinence technique, économique et écologique de ce système constructif, il s'agit là d'un des avantages les plus importants de cette « architecture du lien ».

La terre foisonnée utilisée pour le remplissage est proche d'un milieu granulaire sec sans cohésion. Elle s'apparente à un mélange de granulats de différentes tailles qui pourraient être remplacés par du sable ou des graviers. Le poids de la terre foisonnée est de l'ordre de 1200 kg/m^3 . Les chaînes de forces redirigent en grande partie cette forte charge à l'horizontale, dans la structure en bois. Il est donc étonnant que les tasseaux de bois ne s'effondrent pas sous la poussée de la terre, alors que les seuls éléments de fixation sont les sangles qui compriment la structure, augmentant ainsi les forces de frottement entre les tasseaux.



Fig. 45 – Les étudiants de l'ENSAG et les SDF construisent ensemble le prototype d'habitation. D'après Porte (2005).

Pourquoi cette structure ne s'effondre t'elle pas sous la poussée des grains ? En empilant des morceaux de bois pour former 4 murs eux-mêmes assemblés pour former un enclos, puis en remplissant l'espace central avec du sable, la structure en morceaux de bois ne résiste pas à la poussée des grains (Fig. 46) : un ou plusieurs pans de mur s'effondrent.

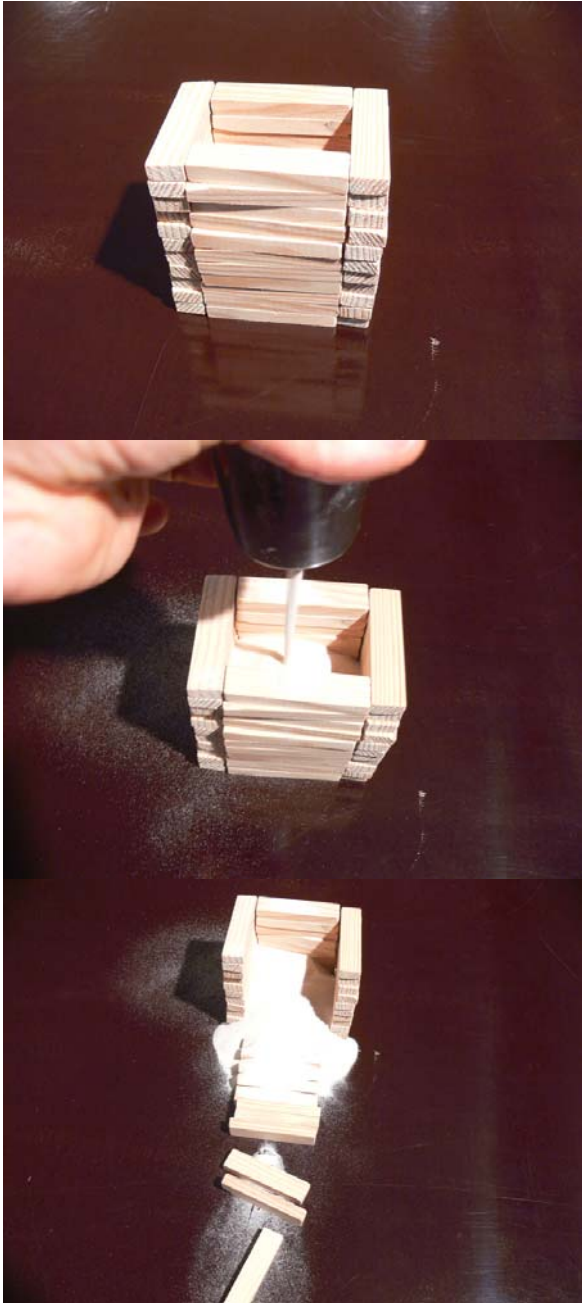


Fig. 46 – En enclos de morceaux de bois empilés s'effondre sous la poussée des grains.

Comment construire une structure verticale avec ces mêmes matières premières sans aucun système de fixation ? Une solution consiste à empiler les morceaux de bois deux par deux, en alternance dans un sens et dans le sens perpendiculaire. La structure ajourée obtenue est deux fois plus haute que la précédente pour une quantité de bois identique (Fig. 47). Grâce à sa pente de 30°, le sable remplit parfaitement l'intérieur de cette tour carrée sans s'échapper à travers les interstices entre les morceaux de bois. Si, dans un souci d'économie, les morceaux de bois sont empilés sur la tranche (Fig. 48), l'interstice devient trop large en comparaison de l'épaisseur des éléments et la pente de 30° ne suffit plus pour contenir le sable à l'intérieur de la structure.



Fig. 47 – Même expérience avec des morceaux de bois empilés deux par deux, dans un sens puis dans le sens perpendiculaire, pour former une tour carrée ajourée.



Fig. 48 – Si la même structure est reproduite en empilant les morceaux de bois sur la tranche, l'angle de repos du sable est insuffisant pour l'empêcher de couler à travers les interstices.

Bien que la seconde structure (Fig. 47) soit 2 fois plus haute que la première (Fig. 46) et que la quantité finale de sable soit 2 fois importante, elle ne s'effondre pas. Pourtant, chaque morceau de bois subit une poussée horizontale. Mais cette dernière est contrée par le frottement au niveau des zones de contacts avec les autres éléments de bois, qui fonctionnent en traction. La stabilité de la structure dépend à la fois de l'intensité du frottement entre les éléments de bois et de leur résistance à la traction. La force de frottement dépend du coefficient de frottement, qui dépend de la rugosité des surfaces, et de la force normale de compression. Le coefficient de frottement peut être augmenté à l'aide de surfaces antidérapantes placées entre les éléments ou en utilisant des bois non poncés et rugueux, bruts de scierie : des bois trop lisses avec une excellente qualité de surface engendreraient une structure moins stable. La force normale de compression, quant à elle, peut être augmentée à l'aide de sangles : c'est ce qui a été réalisé pour le prototype. Elle peut être également augmentée en plaçant une toiture lourde en appui sur l'empilement de bois. Mais surtout,

cette force normale de compression est augmentée par le poids propre des grains. Tout se passe comme pour l'expérience de la balance magique (Fig. 49), lorsque le poids du sable versé dans un tube placé au-dessus d'une balance est redirigé dans les parois du tube et n'atteint pas le plateau de la balance.



Fig. 49 – Le poids des grains est redirigé dans les parois du tube et n'atteint pas le plateau de la balance.

Il est possible de reproduire cette expérience en remplaçant le tube par la structure en morceaux de bois empilés (Fig. 50), mettant ainsi en évidence le fait que l'essentiel du poids des grains est transmis dans la structure en comprimant entre eux les éléments en bois, augmentant ainsi les forces de frottements entre les éléments.



Fig. 50 – Expérience de la balance magique reproduite avec la structure en bois ajourée. En haut à droite : lorsqu'un petit volume de sable est versé, la balance indique 76 g. En bas à droite : lorsque la totalité de la structure est remplie, la balance indique 98 g.



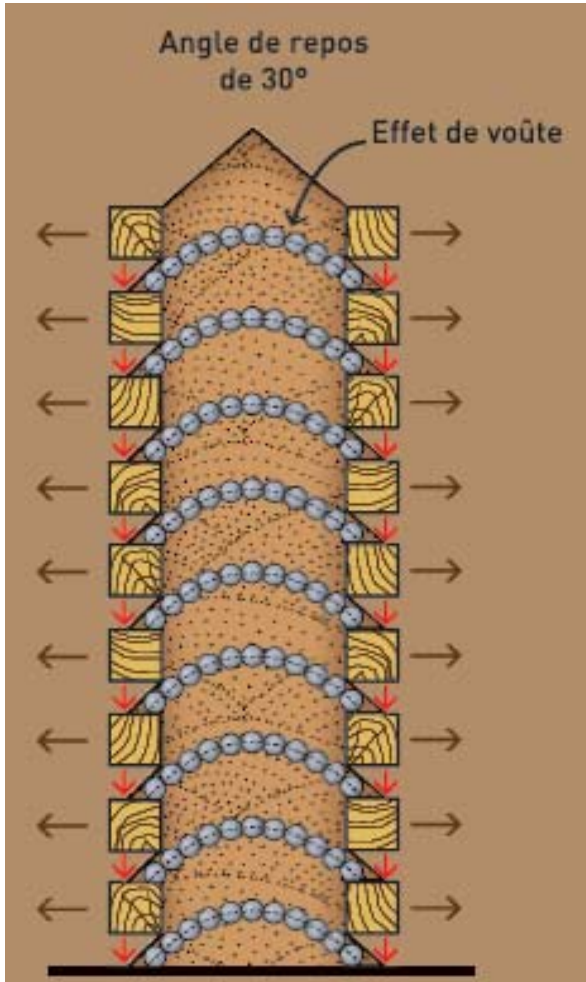


Fig. 51 – Schéma de répartition des forces et de la synergie entre la terre et les tasseaux de bois empilés.

Le poids du sable participe ainsi à la stabilité de la structure. Cette synergie entre le bois et le sable est liée aux comportements des matériaux granulaires secs tels que l'angle de repos, la distribution des forces selon un réseau de chaînes de forces (Fig. 51) et la ségrégation granulaire dans le cas de la terre.

Les chaînes de forces ont deux effets contradictoires : d'une part elles dévient le poids des grains à l'horizontale et exercent une poussée horizontale qui tend à déstabiliser la structure, et d'autre part elles transmettent la composante verticale de ce poids dans la structure entraînant une compression des tasseaux de la structure. Dans la structure à l'échelle 1 du prototype, il apparaît ainsi que les plus petits éléments de bois qui traversent les murs (Fig. 52) sont essentiels pour la tenue mécanique de l'ensemble : ils contrent la poussée horizontale et fonctionnent en traction. Nous verrons par la suite que ce système constructif peut être considéré comme une variation de la technique de la terre armée, inventée par l'ingénieur français Henri Vidal dans les années 60.

L'angle de repos empêche le sable de s'écouler à travers les interstices comme un liquide. D'autre part il permet aux grains de mieux prendre appui sur la structure afin de mieux communiquer une force de compression, à l'image d'une « rugosité macroscopique » des faces intérieures.

Enfin, la ségrégation granulaire contribue à éviter que les grains s'écoulent par ces interstices : lorsque la terre est versée au centre de la structure, les plus gros grains roulent jusque sur les bords alors que les plus fins restent au centre. Les cailloux et graviers sont trop larges pour passer par les trous : ceci est clairement visible sur la Fig. 40, où la terre reste confinée à l'intérieur y compris sur les petits côtés, là où du sable normal devrait s'écouler, l'espacement entre les petits éléments étant trop important par rapport à l'angle de repos de 30°.

Le pisé coulé, présenté précédemment, a été également utilisé comme matériau de remplissage de cette structure en bois (Fig. 53). Son avantage est de limiter les poussées horizontales, mais il demande plus de délais de mise en œuvre.



Fig. 52 – La poussée horizontale est reprise en traction par les petites tiges de bois qui traversent le mur : sans elles, tout s'effondre.



Fig. 53 – Remplissage avec du pisé coulé.

Le pisé coulé a été également utilisé en association avec la paille afin de combiner l'inertie thermique des granulats à l'isolation thermique des fibres végétales (Fig. 54 et 55) : d'un point de vue énergétique, les murs deviennent ainsi plus performants que ce soit en terme de stratégie du froid ou du chaud.

La structure en bois empilé a été testée comme coffrage provisoire pour la réalisation d'un mur en pisé coulé épais et porteur, décoffré immédiatement (Fig. 56). Cette expérience a été l'occasion d'apprécier une nouvelle fois les propriétés étonnantes de ce béton d'argile à affaissement nul qui peut être très facilement malaxé, versé dans son coffrage en adoptant sa forme, tout en étant capable de supporter des charges importantes (Fig. 57). Il s'agit aujourd'hui de la technique la plus rapide et la plus économique connue pour réaliser un mur de terre crue monolithique, porteur et dont le décoffrage est immédiat.



Fig. 54 – Remplissage mixte terre coulée et terre paille.



Fig. 56 – Mur monolithique en terre coulée réalisé à l'aide d'un coffrage provisoire de tasseaux de bois empilés.



Fig. 55 – Remplissage mixte terre coulée et paille.



Fig. 57 – Le mur, coulé, est immédiatement décoffré et présente une résistance étonnante.



Fig. 58 – Prototype d'habitat pour SDF réalisé sur le site du Passage, à Grenoble, avec les futurs habitants. Photo Jean-Marie Le Tiec et Xavier Porte.

3. Grain et armature

« La terre armée est un matériau doué d'une cohésion créée par les armatures ». C'est ainsi que l'ingénieur français Henri Vidal définit le « matériau » qu'il vient d'inventer en 1963. Ce système constructif est l'un des plus utilisés au monde pour bâtir, bien qu'il soit exclusivement dédié au domaine des grandes infrastructures routières et des travaux publics et, paradoxalement, complètement absent du domaine de l'habitat.

Selon Henri Vidal, « l'homme a d'abord construit avec de la terre. Puis il a ajouté un deuxième élément, qui était une colle, pour lier les particules de terre, ce qui a conduit à l'invention du béton. Ce béton travaillant mal à la traction, il a fallu ajouter un troisième élément, les armatures, pour réaliser du béton armé ou précontraint, constitué de grains, d'un liant et des armatures. Et un matériau plus simple que le béton, formé seulement de deux éléments, les grains et les armatures, a été laissé de côté. »

Il est particulièrement étonnant que le principe extrêmement simple d'associer des grains avec une armature, sans liant, n'ait pas été plus abondamment utilisé avant l'invention de Henri Vidal. Dans chaque pays où ce dernier a déposé un brevet, les recherches effectuées pour savoir si un système similaire et antérieur avait été breveté avant lui n'ont données aucun résultat. Pourtant, comme nous allons le voir, les constructions vernaculaires associant des fibres végétales et des granulats ou de la terre ne sont pas rares.

Le système constructif terre et tasseaux de bois de Xavier Porte est une variante pour l'habitat de la terre armée : les tasseaux de bois remplacent les écailles de parement en béton et de simples baguettes remplacent les tirants métalliques. L'association de grains et d'armature est source de nombreuses autres innovations constructives pour l'habitat.



Fig. 61 – Haut : 1^{er} échantillon de sable envoyé par Shigeru Ban. Bas : en gros plan, il apparaît que ce sable marin est essentiellement constitué de débris de coquillages.



Fig. 62 – Haut : 2^{ème} échantillon de sable envoyé par Shigeru Ban. Bas : grains de sable observés en gros plan.

3.1. Un musée construit en sable

Contexte du projet

Le *Zayed National Museum* est le dernier bâtiment conçu par un superstar de l'architecture sur l'île de Saadiyat à Abu Dhabi. Un centre des arts dédié au spectacle vivant par Zaha Hadid, un musée Guggenheim par Frank Gehry, un musée du Louvre par Jean Nouvel et un musée maritime par Tadao Ando sont déjà en cours de construction. Ces projets faramineux traduisent la volonté d'Abu Dhabi de devenir la capitale culturelle de tout le Moyen Orient. Le *Zayed National Museum*, nommé ainsi en référence au fondateur des Emirats Arabes Unis, Sheikh Zayed bin Sultan Al Nahyan, sera dédié à l'histoire et à la culture du pays. 13 agences d'architecture de renommée internationale de 11 pays différents ont été sélectionnées pour participer au concours. L'architecte japonais Shigeru Ban, qui a récemment réalisé le Centre Pompidou de Metz, est l'un d'entre eux. Il choisit de construire avec le matériau local, un sable marin qui a servi à réaliser le promontoire artificiel sur lequel le futur musée sera bâti. Il fait appel au laboratoire CRATERre auquel il fait parvenir 2 échantillons (Fig. 61 et Fig. 62) et pose la question suivante : comment peut-on construire avec ces sables ? A la suite de cette collaboration, le projet de Shigeru Ban est sélectionné pour faire partie des 4 finalistes, mais le concours sera finalement remporté par la célèbre agence Foster+Partners (Fig. 63).



Fig. 63 – Projet remporté par l'agence Foster+Partners. D'après Agence Foster+Partners.

Objectif du projet

Les deux échantillons envoyés par Shigeru Ban sont des matériaux granulaires sans cohésion. Ils ne contiennent ni argiles, ni silts. Les grains les plus petits sont des sables. Avec ces deux matériaux, il est illusoire de construire autre chose qu'un talus possédant une pente de 30 à 35 degrés par rapport à l'horizontale. Tout au plus, en ajoutant de l'eau, est-il envisageable de réaliser une paroi verticale de 1,5 m de hauteur, au maximum, à condition que la teneur en eau choisie soit correcte. Cependant, cette paroi s'effondrera au bout de quelques jours, après évaporation des ponts d'eau liquide qui donnent au château de sable humide sa cohésion. La question est donc : comment, à l'aide d'un minimum de matière « extérieure », peut-on construire un édifice de taille imposante avec l'un ou l'autre de ces deux sables, sans argile et sans ciment pour les lier ? Une solution est d'ajouter une armature qui reprenne en traction la poussée horizontale du sable. Le projet de Shigeru Ban est l'occasion d'étudier les systèmes constructifs qui permettent de construire une paroi verticale par association de grains et de fibres.

3.2. Revue des systèmes constructifs composés de grains liés par une armature

La muraille de Chine

Les bâtisseurs de la grande muraille de Chine se sont trouvés face à un défi extraordinaire : construire un mur long de plusieurs milliers de kilomètres. Face à la démesure des territoires traversés, impossible de transporter les matériaux de construction de la zone d'extraction jusqu'à celle du chantier : il fallait construire avec les matériaux disponibles localement. C'est pourquoi sur de la pierre, la muraille est en pierre. Sur de la terre, elle est en terre. Mais comment procéder dès lors pour traverser des déserts de sable s'étendant sur plusieurs centaines de kilomètres ? Dans le désert de Gobi, le seul matériau disponible est parfois un mélange de graviers et de sables qui ne contient presque pas d'argile : ce matériau n'a quasiment pas plus de cohésion que du sable sec ! Pas d'autres matériaux disponibles, à l'exception de quelques rares plantes dont les branches sont aussi fines que des roseaux. Pour construire un mur de 5 m de hauteur, la seule solution était de superposer des lits de sables mêlés de graviers à des lits de branchages (Fig. 64). Par frottement, les branches s'opposent à la poussée horizontale des grains. Cette armature rudimentaire, encore visible sur les vestiges de la muraille, permet d'atteindre la verticalité.



Fig. 64 – Portion de la grande muraille de Chine construite par superposition de lits de granulats et de roseaux.

La ziggurat de Dur-Kurigalzu

Située en Irak, à 30 km à l'ouest de Bagdad, la ziggurat de Dur-Kurigalzu (Fig. 65) a été construite en 1400 avant J.-C. Aujourd'hui, le cœur de la ziggurat subsiste toujours, malgré des siècles d'érosion. Il se présente sous la forme d'un massif imposant de 57 m de hauteur. La morphologie de cette gigantesque masse de terre est particulièrement étonnante : malgré les contraintes énormes mises en jeu, elle présente des parois verticales et en dévers. Le système constructif utilisé par les bâtisseurs de l'époque est constitué d'une maçonnerie de briques de terre crue entre lesquelles des nattes de roseau sont disposées environ toutes les 5 rangées de briques (Fig. 66 et Fig. 67).



Fig. 65 – Ziggurat de Dur-Kurigalzu. Le personnage blanc donne l'échelle. Photo : Global Heritage Fund



Fig. 66 – Nattes de roseaux insérées entre les briques toutes les cinq rangées environ. Photo : Travis J. Tritten
<http://www.stripes.com/news/resurrecting-the-ruins-of-aqar-quf-1.87451>.



Fig. 67 – Vue rapprochée des rangées de briques et des lits de roseaux. Photo : Silvia Reyes



Fig. 69 – Cave Dominus réalisée en Gabion en Californie. Photos Herzog et De Meuron.

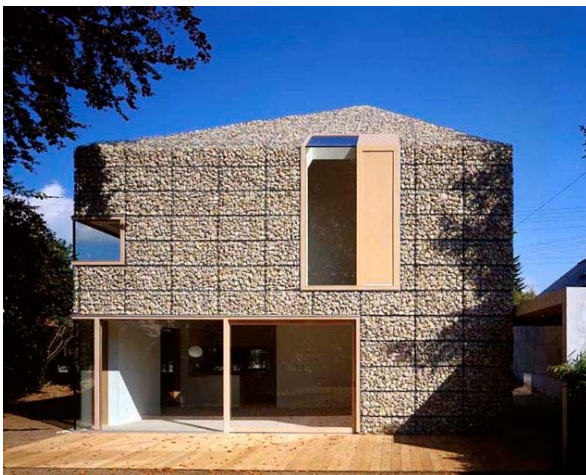


Fig. 70 – Haus 9x9, réalisée en gabion (image ci-contre). Photo Titus Bernhard Architekten.

Le gabion

Une technique couramment employée pour réaliser des murs de soutènement est le gabion. Le mot provient de l'italien *gabbione*, qui signifie « grosse cage ». Le gabion est originellement un système défensif servant à protéger rapidement une position des tirs d'artillerie ou des balles. Apparu vers le XVI^e siècle, il se composait alors d'un panier en osier rempli de terre et de gravats, destinés à amortir les balles et les éclats. La cage en osier est aujourd'hui remplacée par un grillage métallique. La technique du gabion est également de plus en plus utilisée pour l'aménagement et le mobilier urbain, comme en témoigne les deux murs ci-dessous, sur les berges du Rhône, à Lyon (Fig. 68).



Fig. 68 – Murs en gabion sur les berges du Rhône, à Lyon.

Récemment, ce système de construction, jusque là réservé aux travaux publics, rencontre un certain succès auprès des architectes. Il possède les mêmes avantages que la construction en terre puisqu'il permet d'exploiter intelligemment les matériaux locaux, il possède une grande inertie thermique et les bâtiments construits de cette façon s'insèrent de manière harmonieuse dans le paysage. La célèbre agence d'architecture Herzog et De Meuron a réalisé entre 1995 et 1998 la cave Dominus (Fig. 69), en Californie, surnommée « la cave invisible » par les habitants. Ce mode constructif permet à la fois d'obtenir une grande inertie tout en conservant une certaine transparence selon le degré de porosité laissé entre les pierres. Le gabion constitue un système passif capable de minimiser les écarts de température importants qui caractérisent la région et qui sont néfastes à la conservation du vin. L'originalité de l'œuvre des architectes consiste à moduler, par une densité plus ou moins grande du remplissage des cages, le passage de la lumière naturelle et contrôler ainsi l'éclairage à l'intérieur de l'édifice.

En 2003, l'agence Titus Bernhard Architekten, s'inspirant du projet de Herzog et De Meuron, réalise une maison d'habitation intitulée *Haus 9x9* (Fig. 70) dans la ville de Stadtbergen en Allemagne. Les faces extérieures sont entièrement recouvertes de 40 tonnes de gabion qui constituent une masse thermique permettant de garder la maison fraîche en été et chaude en hiver.



En 2007, des étudiants de l'ENSAG réalisent un prototype aux Grands Ateliers basé sur la technique du gabion en utilisant les granulats de la terre à pisé locale. Les grains sont tamisés, lavés et triés par catégorie de taille. Ils sont ensuite placés dans une cage en métal des plus gros, à la base du mur, aux plus fins, au sommet (Fig. 71).

Les briques de la NASA

En 1971, la NASA dépose un brevet de boîtes en carton paraffiné plié, destinées à être remplies de terre pour élever des murs pour les futures colonies humaines sur Mars et sur la lune (Fig. 72). Le pliage astucieux compartimente la boîte en quatre alvéoles. Il laisse alors apparaître sur la face plate supérieure des pattes saillantes qui permettent un blocage des éléments.

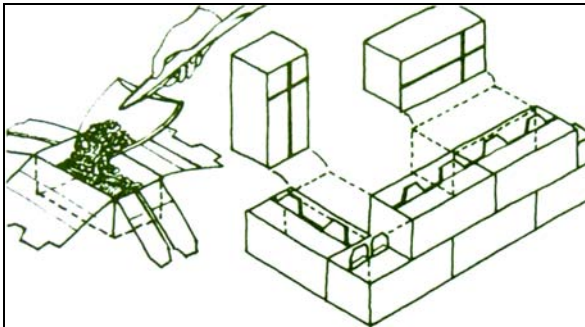


Fig. 72 – Briques en carton remplies de terre, pour construire sur la lune, breveté par la NASA. D'après Houben et Guillaud 1995.

Le sac de sable

Dans une logique similaire apparaît le système des « superadobe » (Fig. 73), inventé par Nader Khalili, qui consiste à construire des murs, des voûtes et des dômes à l'aide de sacs remplis de terre ou de sable. Cette technique est régulièrement mobilisée, entre autres, dans le cadre de l'habitat d'urgence.



Fig. 73 – Technique des sacs de sable ou superadobe. Photo Nader Khalili.

Fig. 71 – Mur en gabion réalisé par des étudiants de l'ENSAG.





Fig. 74 – Une armature dépliable associée à un textile permet de construire des murailles très rapidement. Photo : HESCO bastion, www.steelwiremesh.net/gabion/hesco-bastion

Technologie HESCO bastion

Comment construire une muraille de 330 m de longueur et 2,20 m de hauteur en 1 minute ? La solution est la technologie HESCO bastion. Une armature dépliable (Fig. 74) se déploie en un alignement de big bag de forme rectangulaire pour bâtir un mur long et épais. Une fois que la structure est dépliée, des bulldozers remplissent les big bag avec la terre ou les granulats disponibles localement (Fig. 75). Les images mises en ligne sur le site de l'entreprise¹ montrant un camion roulant à vive allure et déployant derrière lui la muraille de big bag sont stupéfiantes (Fig. 76).



Fig. 76 – 330 m de big-bag sont déployés en 1 minute. Photo : HESCO bastion, www.hesco.com/raid

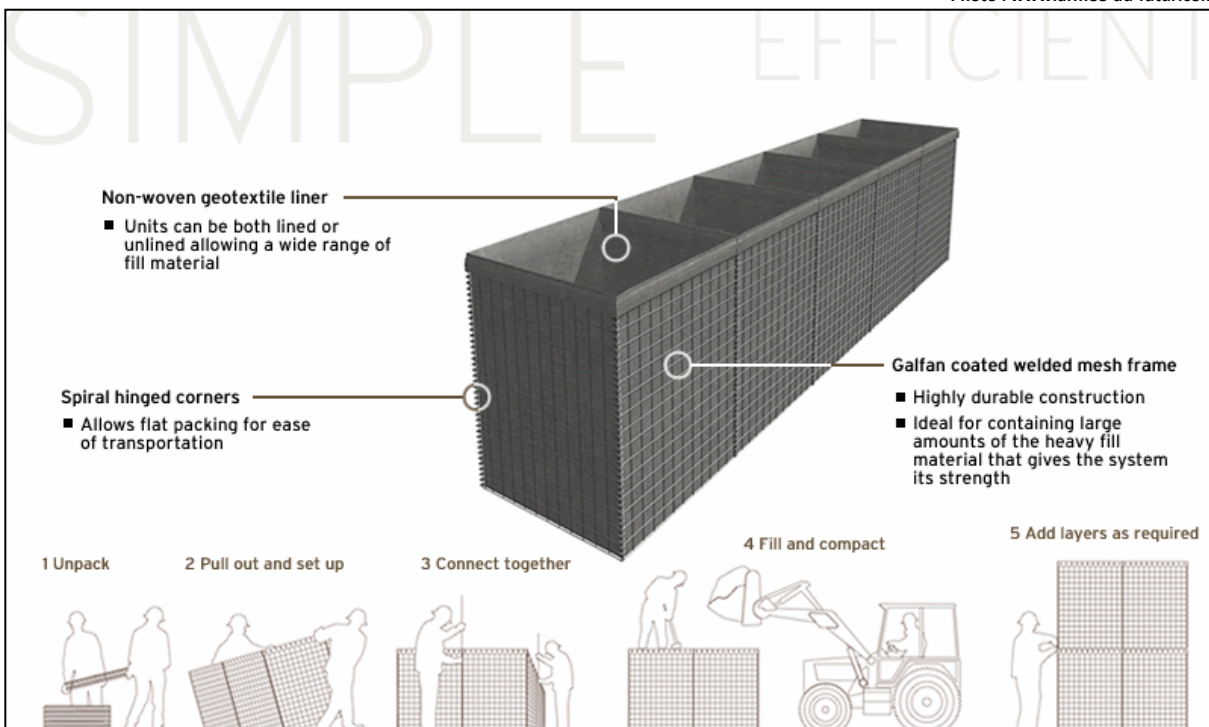


Fig. 75 – Remplissage au bulldozer. Photo : wikimedia commons

A l'origine, ce système constructif a été conçu pour réaliser des digues contre les inondations et l'érosion. Dans ce domaine, il a rapidement substitué le système des sacs de sable, qui présente l'inconvénient des formes irrégulières de la muraille obtenue et de demander beaucoup plus de main d'œuvre. HESCO bastion a par exemple été utilisé en 2005 pour renforcer les digues de la Nouvelle-Orléans dans les quelques jours qui ont séparé les ouragans Katrina et Rita.

Depuis l'armée a rapidement compris l'intérêt de ce système constructif ultra rapide pour des applications militaires et défensives, où il est utilisé comme barrière contre le souffle des explosions ou les tirs d'armes légères (Fig. 77). Dispositif le moins vanté de l'économie de guerre, il est utilisé sur presque toutes les bases militaires américaines en Irak ainsi que sur les bases de l'OTAN en Afghanistan.

Fig. 77 – Schéma de principe de la technologie HESCO gabion. Photo : www.armee-du-futur.com



¹ www.hesco.com/raid

La terre armée

« La terre armée est un matériau doué d'une cohésion créée par les armatures » (Vidal, 1963 ; 1972). C'est en exploitant ce principe qu'au début des années 1960, l'ingénieur français des Ponts et Chaussées Henri Vidal (ré)invente une des techniques de construction les plus répandues au monde : la terre armée. Sur la plage, en observant des aiguilles de pins déposées sur le sable, il remarque qu'aux endroits où s'accumulent ces aiguilles, la pente du sable sec est nettement supérieure à la pente habituelle de 30°. Pour les infrastructures humaines routières, autoroutières, ferroviaires et autres, transformer un talus dont la pente est de 30° en un « talus vertical » constitue un enjeu économique énorme.

Henri Vidal consacre une grande partie de sa vie à résoudre cette problématique. Dans sa démarche innovante, il utilise fréquemment des expériences simples pour illustrer ces idées parfois étonnantes. Ainsi, par exemple, à la recherche d'un objet qui soit à la fois grain et armature qui, associé à des milliers de ses semblables, constituerait un matériau cohérent, il invente le concept des biboules (Fig. 78). Lancées au hasard, des biboules s'agglomèrent pour constituer un tas présentant une certaine cohésion, avec une pente naturelle dépassant 45°. En reliant les biboules deux à deux par un lien souple, l'effet d'armature devient très important. Par simple déversement en vrac, il se forme un massif cohérent qui présente des parois verticales. Toutefois, le principe des biboules ne connaîtra pas le succès industriel et économique de la terre armée.

Pour ses premières expérimentations, Henri Vidal commence par réaliser des modèles réduits en sable et en papier (Fig. 79). Des bandes de papier incurvées constituent la peau extérieure du massif de terre armée miniature, tandis que des bandes de papier horizontales constituent les armatures. Les armatures sont liées à la peau par simple frottement. Ce petit massif en terre armée supporte facilement le poids de Henri Vidal ! Bien que la peau soit l'élément le plus voyant, les deux éléments essentiels de cet ouvrage sont le sable et les armatures qui lui donnent sa cohésion, la peau ne jouant qu'un rôle secondaire. Nous verrons par la suite que cette peau peut être supprimée à partir du moment où le matériau granulaire utilisé possède suffisamment de cohésion pour présenter un parement vertical : ceci constitue une innovation esthétiquement et architecturalement très intéressante par rapport aux procédés actuels de terre armée.

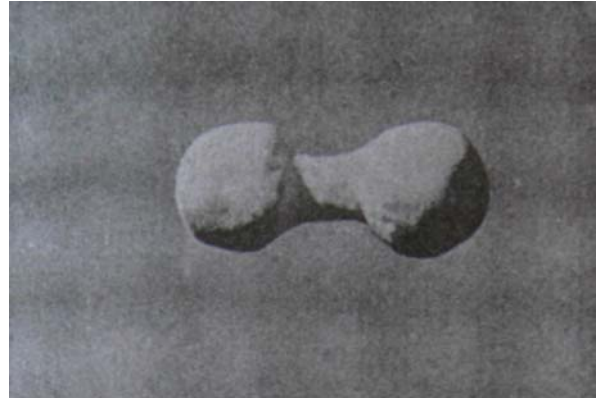
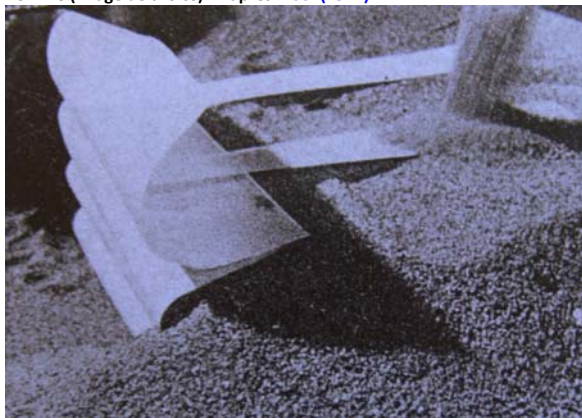


Fig. 78 – Haut : Biboule, à la fois grain et fibre. Milieu : Des biboules versées en vrac présentent un angle de repos supérieur à celui d'un simple tas de sable. Bas : Des biboules reliées deux à deux par un lien souple forment spontanément un talus vertical lorsqu'elles sont versées sur le sol. D'après Vidal (1972).

Fig. 79 – Premier prototype de terre armée réalisé par Henri Vidal en sable et en papier. Le talus vertical obtenu supporte aisément le poids d'un homme (image de droite). D'après Vidal (1972).



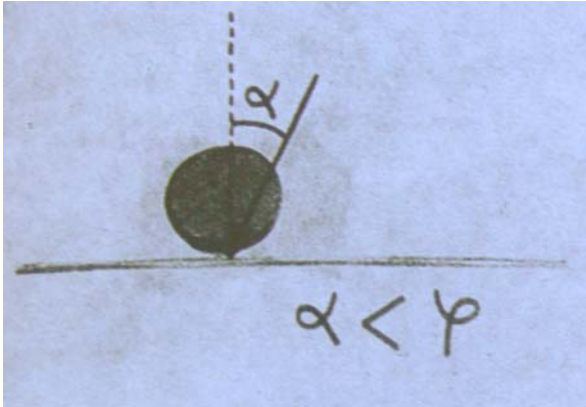


Fig. 80 – Angle de frottement entre un grain et une armature en contact. D'après Vidal (1972).

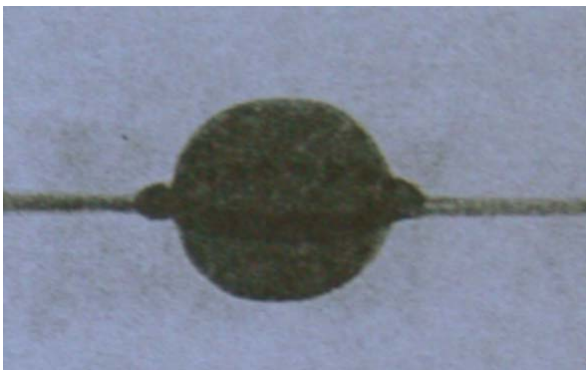


Fig. 81 – Grain enchaîné dans une armature. D'après Vidal (1972).

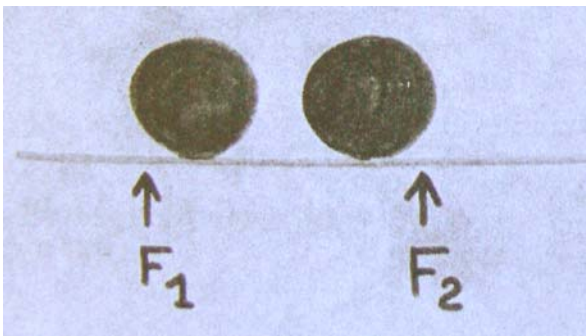


Fig. 82 – 2 grains en contact avec une armature, liés par frottement. D'après Vidal (1972).

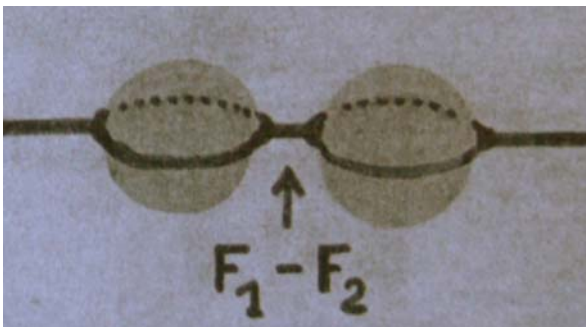


Fig. 83 – 2 grains enchaînés dans une armature. D'après Vidal (1972).

Dans un massif de terre armée, certains grains sont en contact direct avec l'armature (Fig. 80). La force de contact entre ce grain et l'armature est une force faisant un certain angle avec la normale au plan de l'armature. Si cet angle est inférieur à l'angle de frottement terre-armature, le frottement grain-armature a lieu sans glissement. Tout se passe alors comme si le grain était réellement enchaîné à l'armature (Fig. 81), et par conséquent à tous les autres grains en contact direct avec cette armature (Fig. 82 et Fig. 83).

Le massif de granulats de la Fig. 84 est alors équivalent au massif de la Fig. 85 où tous les grains sont liés matériellement les uns aux autres.

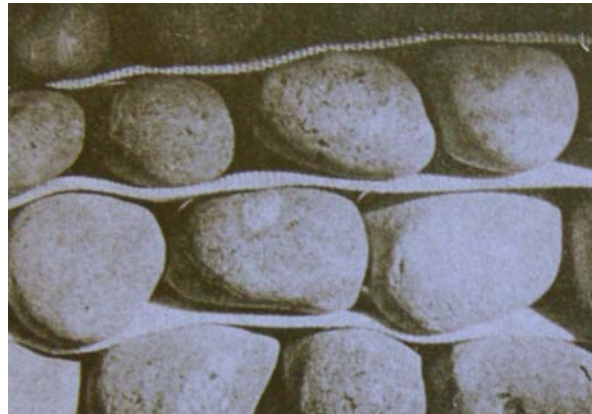


Fig. 84 – Ensemble de grains liés par frottement avec les armatures. D'après Vidal (1972).



Fig. 85 – Ensemble de grains enchaînés les uns aux autres. D'après Vidal (1972).

Dans la pratique, tous les grains ne peuvent pas se trouver directement en contact avec les armatures et on ne sait pas exactement comment les forces se transmettent des grains qui sont en contact avec les armatures à ceux qui ne le sont pas. On peut présumer que cette liaison se fait sous forme de voûtes (Fig. 86).

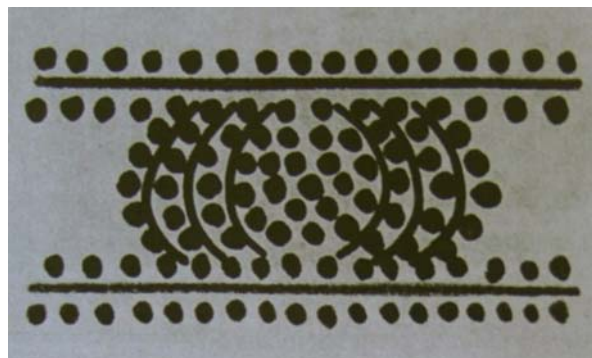


Fig. 86 – Grains formant des voûtes entre 2 armatures. D'après Vidal (1972).

Tout se passe comme si nous avions affaire à des sacs de terre ayant pour largeur la distance entre deux armatures (Fig. 87). Les contraintes en un point A ne sont pas modifiées si l'on déchire les parois des sacs (Fig. 88).

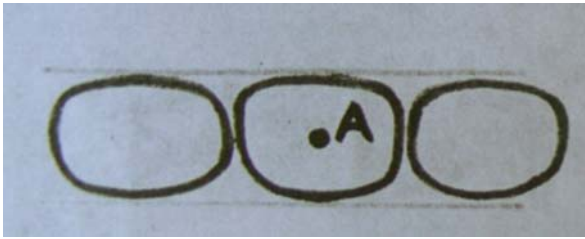


Fig. 87 – Sacs de terre entre deux armatures. D'après Vidal (1972).

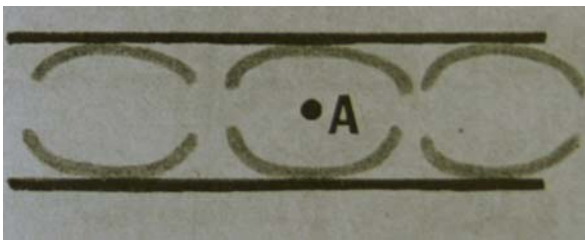


Fig. 88 – Sacs de terre déchirés entre deux armatures. D'après Vidal (1972).



Fig. 89 – Mur en terre armée en construction.
Photo : www.recocanada.com/reinforced_earth.php



Fig. 90 – Couche de terre étalée entre le parement extérieur en béton et le talus. Les tirants sont fixés à droite aux écailles de béton, mais ne sont fixés que par frottement à gauche, à l'intérieur du talus. Photo : www.recocanada.com/reinforced_earth.php

Le procédé de terre armée est désormais utilisé dans tous les pays du monde et des millions de m² de murs sont construits chaque année selon cette technique. Extérieurement, le mur en terre armée ressemble à un mur en béton (Fig. 89). Mais ce dernier n'est qu'un parement décoratif constitué d'écailles géantes fixées à des armatures métalliques. La masse du mur est en terre (Fig. 90, 91 et 92), employée ici comme du sable sec sans cohésion. Les éléments métalliques s'opposent à la poussée horizontale du matériau granulaire et autorisent la verticalité

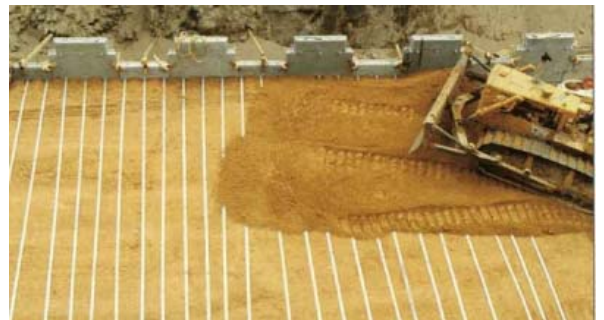


Fig. 91 – La terre est étalée avant d'être compactée.



Fig. 92 – Les tirants métalliques sont fixés sur les écailles en béton. Photo : Terre Armée SAS, Laurent Hujeux.

3.3 – La tour de sable

Ces réflexions sur l'association de grains et de fibres ont conduit à la réalisation d'une tour de sable de 3 m de hauteur d'une incroyable finesse (Fig. 93). Les murs en sable ont seulement 4 cm d'épaisseur, pour une tour qui pèse environ 400 kg. Le système constructif est une réactualisation de la technique de la muraille de Chine, où des armatures sont placées à intervalles réguliers entre les couches de sable compacté. Il est étrange que cette technique ait si peu été utilisée pour l'habitat, alors que la terre armée de Henri Vidal a connu un succès sans précédent dans le domaine des travaux publics. Le système utilisé ici est contre intuitif par rapport à la terre armée puisqu'il n'y a aucune peau pour retenir les grains en surface : l'armature est invisible.

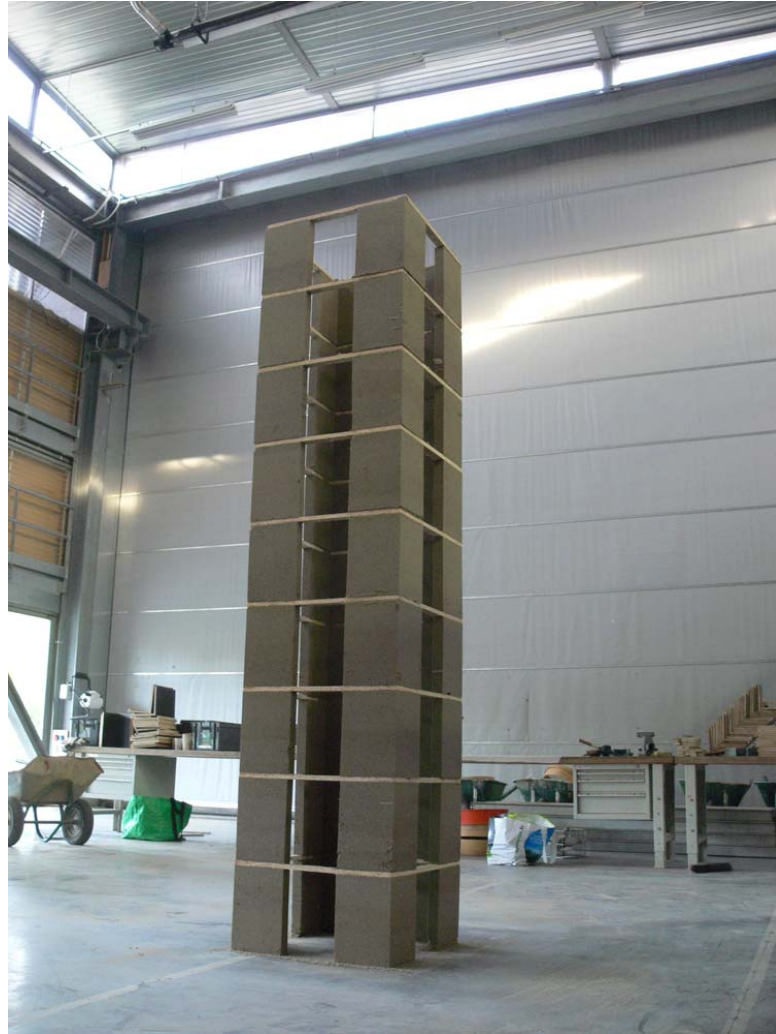


Fig. 93 – Tour de sable de 3 m de hauteur. Page ci-contre : vue intérieure de la tour de sable. Ci-dessous : la surface a été brossée pour faire apparaître les armatures.





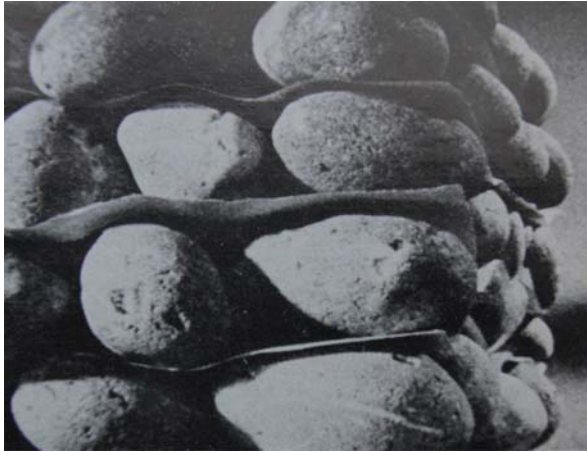


Fig. 94 – Talus vertical sans peau. D'après Vidal (1972).



Fig. 95 – Première peau destinée à retenir la terre près du parement. D'après Vidal (1972).



Fig. 96 – La forme courbée de la peau lui donne sa souplesse. D'après Vidal (1972).



Fig. 97 – La peau est formée d'écailles rigides mobiles les unes par rapport aux autres. D'après Vidal (1972).

Une terre armée sans peau de parement de surface

La peau du parement de surface

Dans le procédé de mise en œuvre de la terre armée inventé par Henri Vidal, la peau qui sert de parement de surface a une importance centrale : c'est elle qui définit l'essentiel de la technologie, de la rapidité de mise en œuvre et du coût. Pour le reste, la technique consiste simplement à étaler des bandes de métal à intervalles réguliers et à compacter de la terre à l'aide d'un bulldozer : ces bandes sont fixées au parement, dont dépend la rapidité de fixation, tandis que leur autre extrémité, située à l'intérieur du talus, n'est fixée à rien. Outre l'aspect technologique, la peau définit également tout l'esthétique de l'ouvrage : une fois le chantier terminé, elle est le seul élément visible et personne ne se doute que le mur obtenu est essentiellement composé de terre. Mais cette peau est-elle vraiment indispensable ? Selon Henri Vidal :

« Si chaque grain se trouvait en contact direct avec une armature (Fig. 94), un parement vertical resterait parfaitement stable ; mais comme, en réalité, des milliers de grains sont intercalés entre deux lits d'armatures, il faut prévoir une peau qui retienne localement la terre tout près du parement (Fig. 95). Cette peau doit être résistante et suffisamment souple, pour suivre toutes les déformations du volume en terre armée, sans y introduire de point dur. Voici deux solutions que nous avons adoptées.

Dans ce premier parti (Fig. 96), c'est la forme même de la peau qui lui donne sa souplesse.

Et, dans un deuxième parti (Fig. 97), la peau est formée d'écailles rigides qui peuvent jouer en tous sens les unes par rapport aux autres. »

Ce raisonnement est parfaitement juste si l'on considère la terre comme un matériau granulaire sans cohésion, ce qui est souvent une hypothèse de départ des ingénieurs des Travaux Publics. Mais si l'on prend en compte sa cohésion, la question est plus discutable. Cette cohésion est suffisante pour que la terre présente un parement de surface vertical et l'absence de peau serait la meilleure solution par rapport à la contrainte d'une peau suffisamment souple pour suivre toutes les déformations du volume en terre armée sans y introduire de point dur. La question délicate à résoudre est de savoir si un parement en terre compactée sans peau serait suffisamment résistant. Sur ce point, l'avantage mécanique des écailles rigides est évident. Sous l'application d'une charge verticale, un matériau se comprime dans la direction de la charge et se dilate dans le sens latéral : c'est l'effet Poisson. Les écailles et les armatures empêchent cette dilatation pour tous les grains qui ne sont pas en contact direct avec les armatures. Dans cette configuration, la résistance mécanique de l'ouvrage est essentiellement conditionnée par la résistance à la traction des armatures. Les lits d'armatures peuvent ainsi être relativement espacés : 75 cm pour le procédé utilisant les écailles rigides, ce qui est beaucoup plus que la dizaine de centimètres séparant les lits de végétaux de la muraille de Chine. Un mur en terre armée sans peau rigide aurait sans doute un comportement mécanique relativement différent puisque les grains situés au niveau du parement et qui ne sont pas en contact direct avec les armatures peuvent se déplacer dans le sens latéral de la charge. Il est à prévoir que la résistance mécanique de l'ouvrage serait plus faible et que celle-ci serait particulièrement sensible à l'espacement entre deux lits d'armature. Cependant la question mérite d'être étudiée car l'enjeu économique d'une terre armée sans peau est important, étant donné l'attrait de l'esthétique du pisé apparent.

L'effet tonneau

Les mécaniciens savent bien que la simplicité apparente d'un essai de compression uniaxiale est trompeuse. Parmi les difficultés qui conduisent à une dispersion des résultats importantes, existe un phénomène baptisé « effet tonneau » (Fig. 98). Lorsqu'un échantillon cylindrique de matière est placé entre les plateaux d'une presse, la présence de frottement sur les faces inférieures et supérieures de l'éprouvette empêche l'expansion radiale due à l'effet Poisson : l'échantillon cylindrique est mis en tonneau et la résistance du matériau dans la région située à proximité des plateaux augmente, région qui s'étend ensuite à l'intérieur de l'éprouvette sous la forme d'un cône, que l'on retrouve à la rupture de l'éprouvette. Il s'en suit donc une consolidation apparente du matériau.

L'élancement de l'éprouvette a donc une importance considérable : moins l'éprouvette est élancée, plus la consolidation du matériau dû au frottement des interfaces va s'étendre à la totalité de l'échantillon. D'après Morel (2003), pour un élancement de 2, la valeur de résistance mesurée est environ égale à 1.2 fois la résistance en compression « intrinsèque » ; pour un élancement de 0.5, la valeur mesurée peut être 10 fois supérieure à la valeur « intrinsèque ». P'kla (2002) propose une relation empirique en loi puissance entre la résistance à la compression et l'élancement (Fig. 99), et il déduit de ces mesures qu'un élancement de 1,3 est déjà satisfaisant pour la terre qu'il étudie. Walker (2004) observe la même tendance en loi puissance. Cette loi dépend du matériau utilisé. Il faudrait donc appliquer un facteur de correction adapté à chaque terre, pour être parfaitement rigoureux dans la détermination de la résistance à la compression.

La résistance mécanique mesurée peut donc être énormément surévaluée par rapport à la résistance intrinsèque. Mais cette résistance mécanique « apparente » n'en est pas moins réelle : il faut bien appliquer une pression environ 10 fois plus importante à un échantillon de faible élancement pour le rompre. Ce « problème » de mécaniciens ne constituerait-il donc pas une solution pour mettre au point des systèmes constructifs en terre plus résistants ? Comment se comporterait une éprouvette constituée d'une superposition d'échantillons de terre faiblement élancés entre lesquels serait placé un matériau créant un frottement similaire aux plateaux de la presse (Fig. 100) ? Sa résistance mécanique à la compression serait probablement proche de la résistance mécanique « apparente » d'une éprouvette de faible élancement, équivalent à l'espacement entre deux armatures.

Le matériau « sandwich » obtenu serait une variante de terre armée, sans peau de parement de surface, identique aux exemples historiques de la muraille de Chine et de la ziggourat de Dur-Kurigalzu. Il est intéressant de noter que le schéma de l'effet tonneau représenté sur la Fig. 98 rappelle le schéma de Henri Vidal de la Fig. 86. Il est possible d'estimer un ordre de grandeur du gain de résistance à la compression qu'il est possible d'obtenir avec ce système constructif en regardant la Fig. 99. Prenons le cas d'un mur en pisé de 40 cm d'épaisseur. Selon Morel (2003), la résistance intrinsèque du matériau est mesurable sur une éprouvette d'élancement 2, soit dans notre cas 80 cm de hauteur. Si l'on place des armatures tous les 10 cm, l'élancement de l'échantillon de terre située entre deux lits d'armature est de 0,25. Pour un tel élancement, la résistance mécanique (courbe la plus défavorable) serait de l'ordre de 20 MPa, voire beaucoup plus si l'on considère la courbe la plus favorable : l'ordre de grandeur de la résistance à la compression d'un tel pisé armé pourrait être voisine de celle d'un béton armé (40MPa). Elle pourrait encore être considérablement augmentée en plaçant des armatures tous les 5 cm.

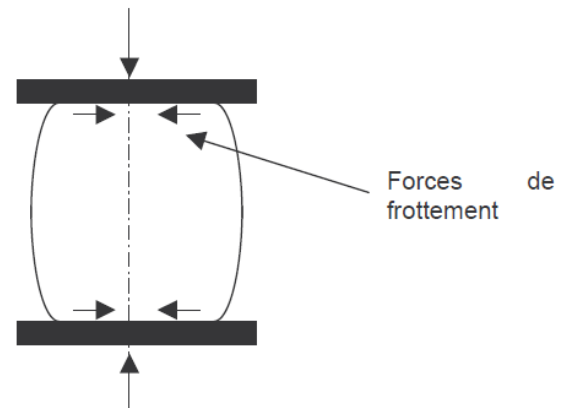


Fig. 98 – Schéma de l'effet tonneau, lié aux frottements entre les plateaux de la presse et l'éprouvette comprimée. D'après Fontaine (2004).

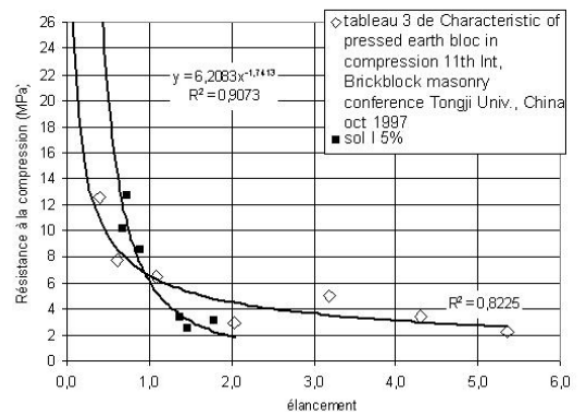


Fig. 99 – Effet de l'élancement sur les résistances à la compression mesurées sans antifretage pour des éprouvettes de sol de même densité sèche. D'après P'kla (2003).



Fig. 100 – Représentation schématique de la compression d'une éprouvette constituée d'une superposition d'échantillons de terre de faible élancement entre lesquels sont placés des matériaux créant du frottement.

Un pâtre de sable hyper résistant

Il est possible de faire une première vérification de la validité de cette hypothèse avec du sable humide. Ce dernier possède suffisamment de cohésion pour ne pas s'écouler selon une pente de 30° et peut présenter un parement vertical. Nous avons vu précédemment comment construire un bon pâtre de sable (**expérience 6 p.133** du livre « Bâtir en terre ») : il suffit de compacter de fines couches de sable, à la manière d'un « pisé de sable ». Ce pâtre de sable de 8 cm de hauteur, d'un élanement de 2 environ, résiste alors à une charge de 3 kg. Prolongeons l'expérience en plaçant de petites grilles métalliques entre les couches, tous les centimètres : le pâtre semble alors indestructible puisqu'il supporte aisément le poids d'un homme (**Fig. 101**). Sa résistance mécanique est largement multipliée par un facteur supérieur à 20. Les grilles reprennent en traction la poussée horizontale des grains. De la même façon, que se passerait-il si l'on plaçait des armatures entre les couches compactées d'un mur en pisé ou entre les rangées de briques d'un mur en adobe ? Leurs résistances seraient sans doute considérablement augmentées.

Un immeuble de dix étages en pisé armé

Serait-il possible de construire un immeuble de dix étages en pisé armé ? La tour de sable présentée précédemment est en tout cas un modèle réduit à l'échelle 1/10 d'une telle construction, réalisée avec un sable humide environ 1000 fois moins résistant. L'originalité de cette structure par rapport à la muraille de Chine ou à la ziggurat de Dur-Kurigalzu est son élanement : la structure mesure 3 m de hauteur pour des murs de 4 cm d'épaisseur. Les dimensions des murs de sable armé en « L » sont les suivantes : 4 cm d'épaisseur, 30 cm de hauteur et 20 cm de largeur, ce qui correspondrait à l'échelle 1 à un mur en pisé armé de 40 cm d'épaisseur, 3 m de hauteur et 2 m de largeur. L'autre originalité de cette tour de sable est de reprendre le principe de la superposition d'armatures à deux échelles : des armatures souples entre les lits de sable compacté tous les centimètres et des chaînages rigides en contreplaqué entre chaque étage. Autrement dit chaque pilier de sable armé forme un matériau cohérent lui-même armé à une échelle supérieure. Les chaînages ont une importance prépondérante comme répartiteur de charge puisque l'absence de cohésion du sable impose que la charge des étages supérieurs soit parfaitement centrée.



Fig. 101 – De fines couches de sable sont compactées. Des armatures métalliques sont placées entre chaque couche (image du haut page ci-contre). Le pâtre de sable obtenu supporte aisément le poids d'un homme.





Fig. 102 – Compactage du sable dans le coffrage à l'aide d'un mini psoir.

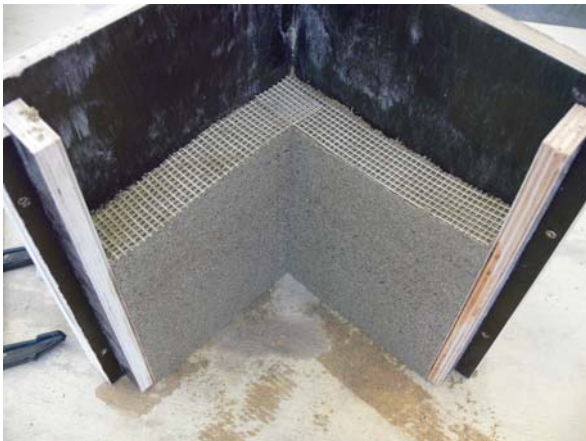


Fig. 103 – Le coffrage a été ouvert afin de visualiser l'armature placée entre les couches.



Fig. 104 – Les coffrages remplis sont maçonnés comme des blocs.



Fig. 105 – Un cadre en bois carré est positionné au sommet et à l'intérieur de 4 coffrages.

Etapes de construction de la tour

Remplissage des coffrages

De fines couches de sable humide sont compactées dans de petits coffrages en contreplaqué en forme de « L » à l'aide d'un psoir miniature (Fig. 102). Afin que l'épaisseur des couches soit régulière, la quantité de sable est dosée à l'aide de gobelets en plastique.

Entre chaque couche d'1 cm d'épaisseur sont placés des armatures souples (Fig. 103). Ce tissu rigide à maille carré est habituellement utilisé pour la pose des enduits. Il a l'avantage d'être peu élastique, contrairement à la toile de jute dont l'élasticité est telle qu'elle ne peut empêcher les grains de s'écarter sous l'application d'une charge.

Assemblage des éléments

Une fois remplis de sable armé, les coffrages sont déplacés et assemblés comme des briques à maçonner, à l'aide d'un maillet en caoutchouc et d'un niveau à bulle (Fig. 104).

Les cadres carrés en bois servant de chaînage entre les étages sont positionnés au sommet de quatre coffrages (Fig. 105). Les petits côtés des coffrages étant légèrement plus bas que les grands côtés, le chaînage est placé à l'intérieur du coffrage. Du sable humide est utilisé comme mortier afin d'assurer un contact optimal à l'interface entre le cadre en bois, le sable armé du dessous et le sable armé du dessus. Pendant le montage, le chaînage joue également un rôle de guide pour le positionnement des coffrages les uns par rapport aux autres.

Pendant que des étudiants finissent le remplissage de leur coffrage, une équipe d'assembleurs monte la tour à l'aide des premiers coffrages terminés.

Le système choisi est un coffrage intégral (Fig. 106). A partir d'une certaine hauteur, un échafaudage est positionné autour de la tour afin de pouvoir monter jusqu'à 3 m de hauteur.



Fig. 106 – Coffrage intégral.



Décoffrage

La structure est décoffrée en commençant par les étages supérieurs (Fig. 107) et en terminant par le bas. Les serre-joints sont retirés, puis le « L » extérieur est dévissé. L'espacement entre deux murs en « L » permet de laisser passer les « L » intérieurs en les inclinant à l'horizontale. Pour pouvoir retirer les petits côtés, les coffrages ont préalablement été remplis de telle sorte que le niveau de sable dépasse de 2 mm ces petits côtés : cela permet d'éviter que le chaînage repose sur le coffrage. Ce détail est essentiel pour assurer un bon appui du chaînage sur le sable.

Nettoyage et mise en évidence des armatures

Pour finir, la zone de chantier est nettoyée (Fig. 108). Puis la surface du sable est grattée afin de faire apparaître l'armature (Fig. 109) : il est ainsi possible de voir si les étudiants ont bien travaillé.

Fig. 107 – La structure est décoffrée en commençant par le haut.

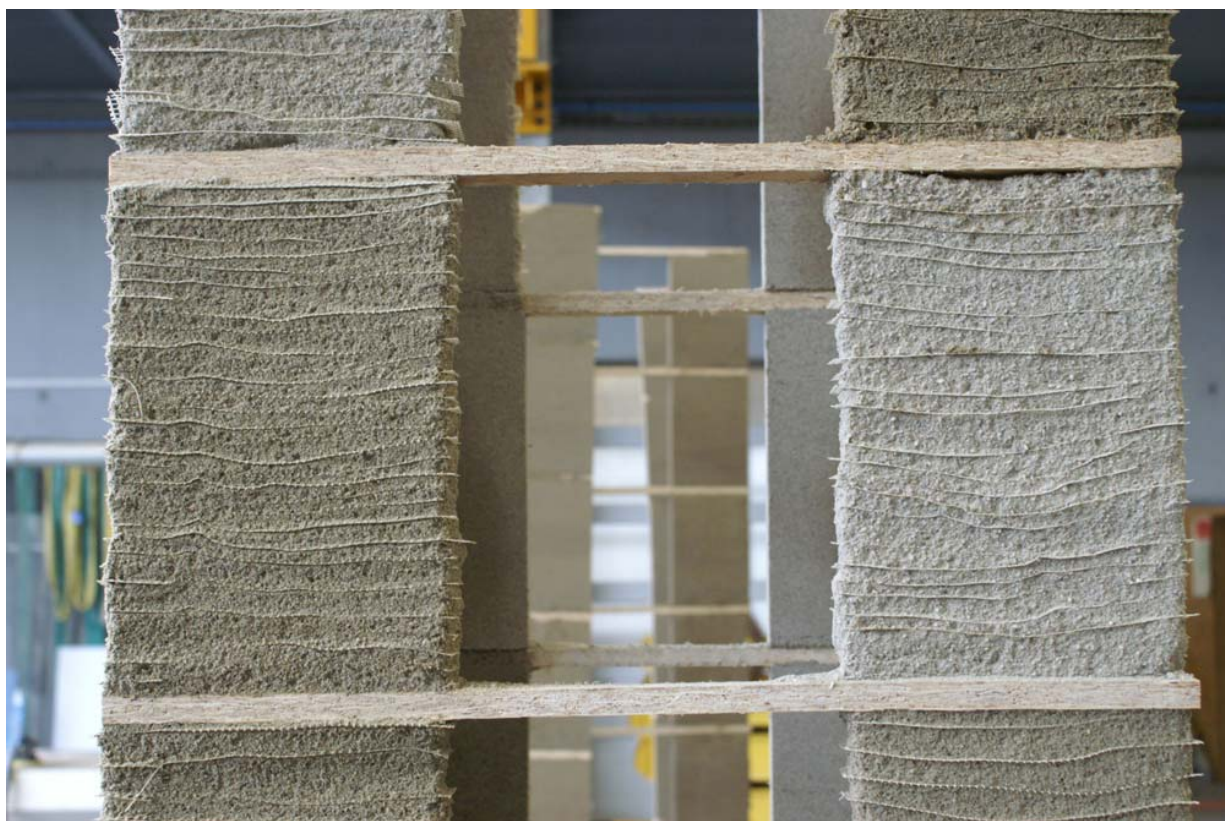




Fig. 108 – La zone de chantier est nettoyée



Fig. 109 – La surface est brossée pour faire apparaître les armatures.



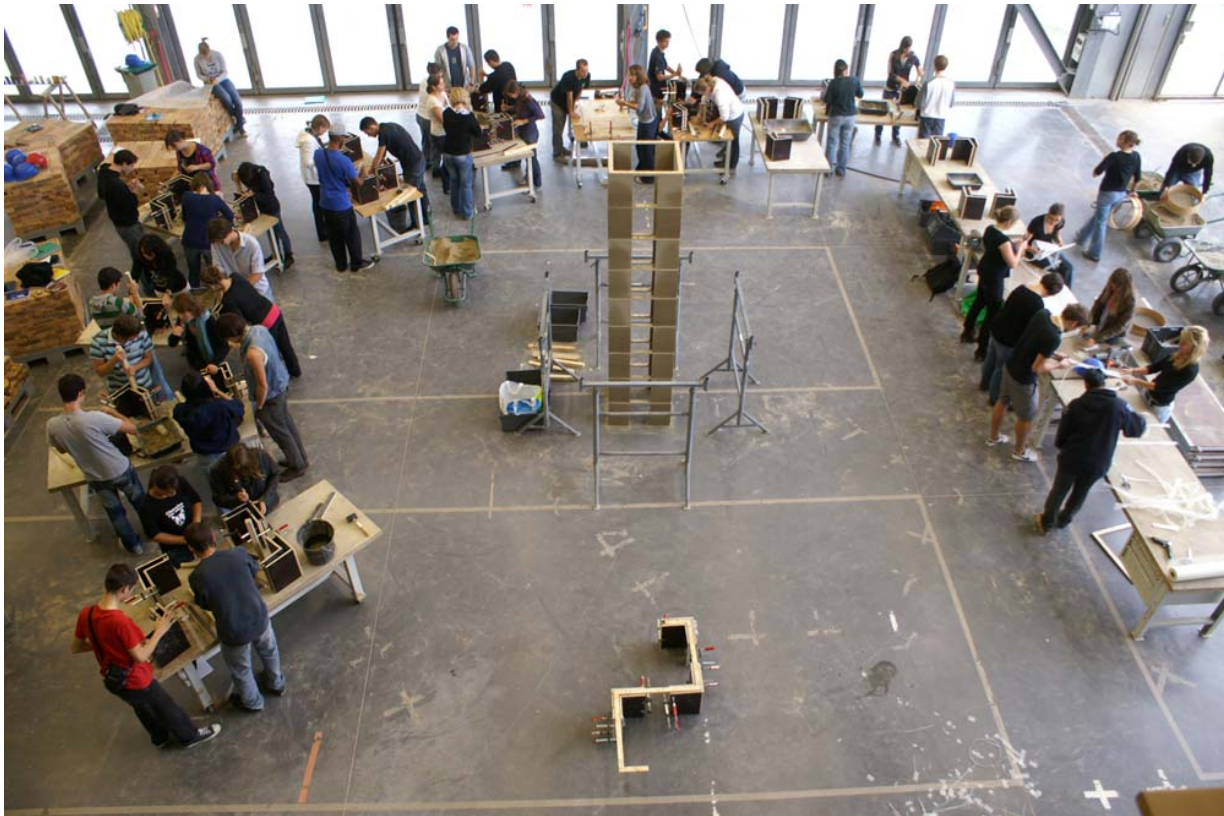


Fig. 110 – Organisation de la zone de chantier.

Organisation du chantier

Au préalable, 10 étudiants (les moniteurs) aident à la mise en place du chantier, ils sont formés au remplissage des coffrages et sont ensuite chargés d'encadrer les 50 étudiants supplémentaires qui participent au chantier.

10 tables sont placées en arc de cercle autour de l'emplacement final de la tour (sur la Fig. 110, la tour de sable a été réalisée par un groupe précédent, tandis que les étudiants présents à l'image commencent une nouvelle tour). 4 étudiants par table remplissent 4 coffrages, à l'aide de 4 pissoirs, 4 tiges longues et fines permettant de positionner les armatures au fond du coffrage, un seau d'eau pour humidifier le sable, une gamate remplie de sable humide et 2 gobelets en plastique.

Simultanément, un groupe d'étudiants découpe les armatures aux bonnes dimensions, tandis qu'un autre groupe tamise le sable (Fig. 111).

Les moniteurs commencent l'assemblage de la tour avec les premiers coffrages qu'ils ont rempli avant le début du chantier. Puis ils forment les premiers étudiants qui ont fini de remplir leur coffrage pour qu'ils continuent à assembler les éléments suivants.



Fig. 111 – Une équipe tamise du sable, pendant qu'une autre découpe les armatures.





Fig. 112 – Croquis à main levée de Henri Vidal, présentant des cellules d'habitation en terre armée, nichées à flanc de colline. D'après Vidal (1972).



Fig. 113 – Maison personnelle de Martin Rauch. Photo : Martin Rauch.



Fig. 114 – Le mur en pisé (à gauche), recouvert de feutre de bitume, n'est pas en contact direct avec la roche excavée. Photo : Martin Rauch.

Perspectives

Un grillage ou un géotextile placé entre les couches de terre compactée d'un mur en pisé, entre les rangées de briques de terre crue ou entre des lits de terre coulée permettrait sans doute d'augmenter de manière significative la résistance à la compression de ces ouvrages. Ce principe à l'avantage d'être simple et de pouvoir s'appliquer à toutes les techniques traditionnelles porteuses de construction en terre, qu'elles soient monolithiques ou maçonnées, et à tous types de matériaux. De nombreuses variantes, sources d'innovation, sont envisageables.

Murs de soutènements en pisé armé apparent pour l'habitat

Malgré l'énorme succès de la terre armée dans le domaine des travaux publics, cette technique n'a, paradoxalement, connu aucun développement dans le domaine de l'habitat et de l'urbanisme. Pourtant, Henri Vidal en rêvait (Fig. 112) :

« Dans le domaine des Gâtines, près de Paris, 2 km de terrasses étagées ont été construites en 3 mois. Un tel modelage du paysage, qui aurait exigé autrefois des années d'efforts peut se réaliser maintenant rapidement et économiquement. Nous pouvons donc, en utilisant les moyens actuels des travaux publics, modeler artificiellement un site à l'image de ces paysages extraordinaires du Cachemire ou d'Indonésie. Alors, imaginons une colline artificielle modelée en terre armée ; imaginons cette colline habitée... Des cellules peuvent être implantées sur les terrasses, combinées de différentes manières par rapport aux murs, sur un ou plusieurs niveaux. Chacune d'elles a sa vue dégagée. Des arbres peuvent être plantés, à l'échelle de ces cellules dont les isolations phoniques et thermiques sont excellentes. A l'opposé de l'immeuble-valise d'une indigence architecturale affligeante, qui brutalise l'espace, au pied duquel un arbre chétif prend nom d'espace vert, et où les problèmes d'isolation et de promiscuité sont bien mal résolus, à l'opposé du spectacle lamentable des maisons individuelles sur terrain plat, où le chacun chez soi rend très difficile la composition d'ensemble, notamment pour les espaces verts, l'habitat modelé en terre armée permet le groupement, les relations, la composition d'un véritable espace vert, tout en préservant l'intimité et le privé. Les couvertures peuvent être des bacs formant jardins. Cela suppose l'adaptation des parements aux problèmes de l'habitat. »

Le faible succès de la terre armée pour l'habitat peut sans doute s'expliquer par le fait que les peaux métalliques et les écaillés de béton sont inadaptées pour cet usage. D'autre part la technologie utilisée est peu compatible avec la petite échelle d'une cellule d'habitation.

Pourtant, la réalisation de murs de soutènements pour l'habitat est un enjeu économique important à tel point que les terrains constructibles en pente sont vendus moins chers que les terrains plats. Comme le souligne Henri Vidal, la pente est souvent l'occasion de réaliser des projets architecturaux particulièrement réussis : les constructions sont mieux dissimulées dans le paysage tout en offrant une vue dégagée aux habitants. Le succès de la dernière maison construite par Martin Rauch (Fig. 113), en pisé, est un exemple éloquent. Cette logique prend tout son sens lorsque la terre excavée est utilisée pour réaliser la construction.

Les murs enterrés ont été réalisés en pisé. L'excavation est donc plus large que la construction afin que ces murs en terre ne soient pas directement en contact avec le sol (Fig. 114), qui par ailleurs possède suffisamment de cohésion dans ce cas pour présenter un talus vertical (sans cela il aurait fallu réaliser un mur de soutènement supplémentaire, en plus du mur en pisé). La réalisation de murs de soutènement en pisé armé permettrait de s'affranchir de cette contrainte, tout en offrant l'esthétique recherchée du parement en pisé à l'intérieur de l'habitat.

Il est à noter que même sur terrain plat, la réalisation de murs de soutènement en pisé armé peut avoir un intérêt. Ainsi le projet de la Fig. 115 aurait pu être réalisé totalement en terre, alors qu'ici seul le mur central est en pisé, tandis que les 4 murs de soutènement sont en béton armé.

Fondations et soubassements

L'avantage de la terre armée est de s'affranchir à la fois de la faible résistance mécanique et de la sensibilité à l'eau de la terre seule. Ces deux contraintes imposent de réaliser la base d'une construction en terre avec d'autres matériaux : ainsi dans les constructions contemporaines, les fondations et soubassements sont construits en béton armé. Avec le pisé armé, il serait possible de construire l'intégralité de l'ouvrage en terre, y compris les fondations et les soubassements.

Intégrer un isolant à l'intérieur du mur

Que ce soit pour un mur maçonné, un mur en pisé ou un mur en terre coulée, il serait très intéressant de pouvoir intégrer un isolant dans la masse du mur. Un isolant pris en sandwich dans un mur en terre à l'inconvénient de transformer ce dernier en 2 demi murs trop élancés. Une armature tous les 10 cm aurait l'avantage de rétablir une liaison entre ces deux demi murs sans ponts thermiques importants. Dans le cas d'un mur de soutènement, une même armature pourrait recouvrir la terre armée de parement, un isolant et des graviers servant de drains à l'intérieur du talus.

La précontrainte

Un avantage du pisé armé pourrait être la réalisation d'immeubles de grande hauteur. Toutefois pour des ouvrages très élancés, on peut reprocher à cette technique sa faible résistance à la traction, au flambement et au cisaillement, autrement dit sa faible résistance aux contraintes horizontales (vents ou tremblements de terre). Pour un groupe d'immeubles, la solution pourrait être, en plus de l'armature entre les couches du pisé armé et du chaînage entre les étages à l'échelle supérieure, d'établir des liaisons entre immeubles jouant le rôle d'armature à l'échelle de l'agglomération. Mais une autre solution est envisageable : la précontrainte (Fig. 116 et Fig. 117). La résistance à la compression du pisé armé est telle qu'il serait envisageable d'appliquer une compression supplémentaire au mur afin d'augmenter sa résistance à la traction et au cisaillement. Il est assez remarquable de constater que toutes les innovations mises au point au cours du siècle dernier pour le béton sont transférables au matériau terre. Il s'agirait ici de réaliser un béton d'argile armé précontraint.

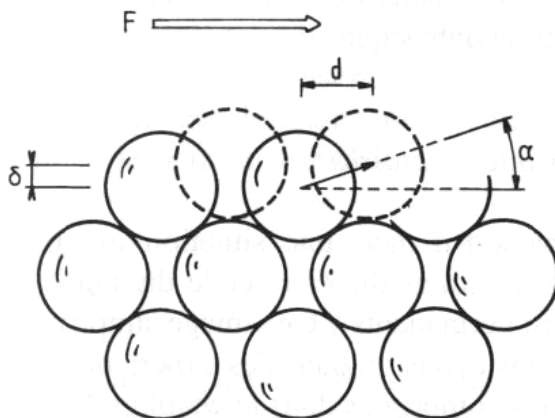


Fig. 116 – Pour pouvoir glisser, un grain doit aussi se déplacer transversalement par rapport aux autres grains. Si ce mouvement transversal est empêché, par application d'une précontrainte par exemple, les grains sont bloqués. D'après Guyon et Troadec (1994).



Fig. 115 – Maison enterrée en Corée du Sud réalisée en mémoire du poète Yoon Dong-joo. Photo : BCHO Architects, www.eartharchitecture.org/index.php?/archives/1085-Earth-House-by-BCHO-Architects.html



Fig. 117 – Eprouvette en sable armé précontrainte dans un étai. La compression permet d'augmenter la résistance à la flexion et au cisaillement.

Partie 3

Argile : matière colloïdale

1. Systèmes colloïdaux

Les argiles sont des « colloïdes minéraux » (du grec *kolla*, colle, et *eidos*, sorte de). Pour les physiciens, les colloïdes sont des particules de taille inférieure à 1 μm . La mise en regard de l'étymologie du mot, relative à une propriété macroscopique (une matière collante) et la définition des physiciens, relative à la taille microscopique des particules, est très révélatrice. Lorsque les dimensions d'un objet diminuent, ce sont les propriétés de surface qui prennent de l'importance. On appelle dispersions solide/liquide des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergés de petits morceaux de solide. Par rapport aux liquides (ou solides) homogènes, ces systèmes sont donc caractérisés par la présence d'interfaces. Lorsque les particules sont très petites et très nombreuses, les propriétés des dispersions sont complètement déterminées par les interfaces et n'ont rien de commun avec celles des deux phases (liquide et solide) qui les constituent.

Si les particules sont de tailles supérieures à 1 μm , on parle de suspensions. Ce nom vient du fait que les particules de grande taille, dispersées dans un liquide, sédimentent sous l'effet de la gravité. Pour conserver l'état de la dispersion, il faut les « suspendre », par agitation mécanique par exemple. Si les particules sont de tailles inférieures à 1 μm , on parle de dispersions colloïdales. La petitesse des particules colloïdales leur confère des masses insignifiantes, ce qui les rend capables d'occuper le moindre recoin du milieu dans lequel elles baignent. Elles ne sédimentent pas spontanément. L'énorme quantité d'interfaces qu'elles contiennent (de l'ordre de 100 m² par gramme de matière dispersée) les rend très sensibles à tout ce qui modifie les interactions entre interfaces : on passe ainsi facilement d'un état fluide à divers états pâteux, gélifiés, granulaires. Les dispersions colloïdales contiennent beaucoup d'interfaces solide-liquide. Ainsi, les propriétés ne sont ni celles de la phase solide ni celles de la phase continue liquide.

Le fait que chaque particule demeure séparée de ses semblables est une infraction aux lois de la thermodynamique. Les atomes, ions ou molécules qui se situent à l'interface des particules et du milieu qui les abrite « dépensent » plus d'énergie à tenir leur place que s'ils se regroupaient. Le risque d'agrégation, irréversible ou non, est donc très grand, puisque tout système tend naturellement à minimiser son énergie. On dit donc des dispersions colloïdales qu'elles se trouvent en équilibre « métastables ». Sur des temps très longs, comme le prévoit la thermodynamique, les dispersions ne se maintiennent pas. Mais aux échelles de temps courantes, elles paraissent stables.



Fig. 1 – Image d'une suspension stable de particules d'argile observée en microscopie optique en champ sombre. D'après Van Olphen, 1963.



Fig. 2 – Même image que précédemment. Une petite quantité de sel a été ajoutée. Les argiles, dispersées au départ, forment des agrégats de plusieurs dizaines de particules. Elles sont dites floculées ou coagulées. La suspension est dite déstabilisée, car après coagulation, les agrégats sédimentent. D'après Van Olphen, 1963.

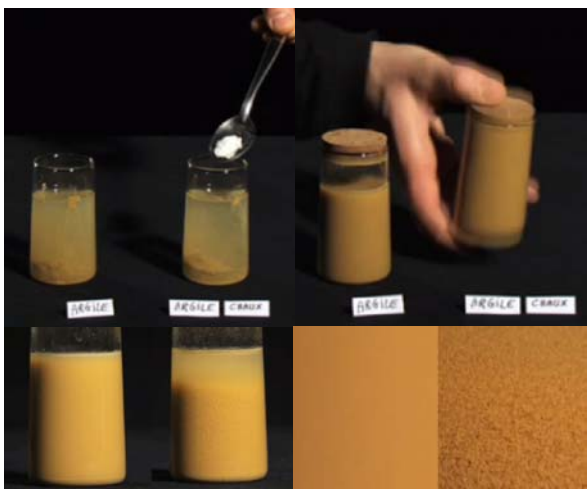


Fig. 3 – Quelques grammes d'argile naturelle sont placés dans 2 récipients remplis d'eau. A droite, une pincée de chaux est ajoutée. A gauche, il est impossible de discerner les particules à l'oeil nu : le mélange d'eau et d'argile est stable et homogène. A droite, des agrégats d'argile, appelés floes, sont clairement visibles : l'image en bas à droite permet de comparer les deux suspensions en gros plan.

1.1. Etat dispersé et état coagulé

Colloïdes et mouvement brownien

Les colloïdes sont des particules si finement divisées qu'elles sont impossibles à distinguer à l'œil nu. Une goutte d'une suspension diluée de colloïdes dans l'eau observée à l'aide d'un microscope optique apparaît aussi transparente qu'une goutte d'eau. L'observation change radicalement si la goutte est observée en champ sombre, ou en illumination sur fond noir, selon la technique de l'ultramicroscope¹. Lorsque les rayons lumineux rencontrent une particule colloïdale, celle-ci diffuse la lumière dans toutes les directions. Ainsi, la présence des particules est révélée par des tâches lumineuses sur fond noir, qui ne sont pas des images des particules (Fig. 1). L'ultramicroscope montre que les particules dispersées dans l'eau sont animées d'un mouvement vif et irrégulier dans toutes les directions : le mouvement brownien.

Dispersion et coagulation

En raison de ce mouvement brownien, les particules entrent fréquemment en collision, mais elles rebondissent et se séparent à nouveau après le choc. Tout change si une petite quantité de sel (quelques mmol/l seulement) est ajoutée à la dispersion. Les particules restent collées les unes aux autres après leur collision, et les agglomérats ainsi formés croissent dans la suspension (Fig. 2 et Fig.3). Ce phénomène est appelé *coagulation*, *floculation* ou *déstabilisation*. La suspension colloïdale est dite *floculée*, *coagulée* ou *instable*. Le phénomène est réversible. Si l'on rince les particules colloïdales dans un grand volume d'eau pure pour retirer le sel, il est possible de restaurer la dispersion originale de particules individuelles. On parle alors de *dispersion*, *défloculation*, *peptisation* ou *stabilisation*. La suspension est dite *dispersée*, *défloculée*, *peptisée* ou *stable*. Le passage de l'état dispersé à l'état coagulé, ou l'inverse, est à la base de la physico-chimie des colloïdes. Cette question est d'une importance capitale dans la technologie des systèmes colloïdaux. Cette transformation à l'échelle microscopique s'accompagne d'effets macroscopiques de grande ampleur, dont l'intérêt est de pouvoir être provoquée par de très faibles quantités d'additifs. Les substances solubles présentes dans l'eau gouvernent les interactions entre particules. Outre le sel, ou plus précisément la *concentration en électrolytes*, le pH a également un effet très important sur la stabilité des suspensions colloïdales : *pH* et *force ionique* sont des paramètres de premier ordre.

Stabilité des suspensions diluées

Lorsqu'une faible quantité de particules est immergée dans l'eau, celles-ci restent suspendues dans le liquide un certain temps, puis finissent par sédimenter sous l'effet de la gravité. Lorsque le temps de sédimentation est long (de l'ordre de quelques semaines à quelques mois), la suspension diluée est dite stable. Au contraire, si le temps de sédimentation est rapide (quelques minutes à quelques heures), la suspension est dite instable. La stabilité des suspensions est gouvernée par l'état de dispersion des particules : plus celles-ci sont dispersées, plus le temps de sédimentation est important (et inversement). Une suspension stable peut par exemple être déstabilisée par un agent coagulant (Fig. 4). La comparaison de la stabilité des suspensions est un moyen simple d'étudier l'état de dispersion en fonction du pH, de la salinité ou de la présence de toutes autres substances solubles.

¹ L'échantillon est éclairé de telle manière qu'aucune lumière ne puisse pénétrer dans l'objectif du microscope directement.

Viscosité apparente des suspensions concentrées

Lorsque la quantité de colloïdes devient suffisamment importante par rapport à la quantité d'eau, il se forme une suspension concentrée de plus en plus visqueuse au fur et à mesure que la teneur en matière solide augmente. Pour un rapport solide/liquide donné, la viscosité apparente change en fonction de l'état de dispersion des particules. Plus celles-ci sont dispersées, plus la suspension est fluide, et plus les particules sont coagulées, plus la suspension est visqueuse. Ainsi par exemple, une barbotine liquide peut basculer dans un état plastique par ajout d'un agent coagulant (Fig. 5). Comparer la viscosité apparente de suspensions concentrées est un autre moyen d'étudier l'état de dispersion en fonction du pH, de la salinité ou de la présence de toutes autres substances solubles. Observer la stabilité de suspensions diluées est un moyen simple pour anticiper l'effet de ces substances solubles sur la viscosité apparente des suspensions concentrées.

1.2. Interface solide/solution

La zone frontalière entre la particule solide et le liquide est une clé fondamentale pour mieux comprendre les interactions colloïdales et leur influence sur l'état de dispersion du système. En premier lieu, il est utile de s'intéresser aux propriétés de surface des particules solides avant de se préoccuper de leurs interactions avec les molécules de la phase aqueuse. L'analyse des propriétés de surface permet en particulier de faire la distinction entre les propriétés colloïdales des argiles (Van Olphen, 1963) et celle des oxydes (Jolivet et al., 1994).

Mobilité électrophorétique

Quand un champ électrique est appliqué à une dispersion colloïdale, l'observation à l'aide d'un ultramicroscope montre que les particules se déplacent vers une des deux électrodes. En 1809, seulement 9 ans après l'invention de la pile électrique par Volta, le russe Ferdinand Friedrich Reuss fut le premier à observer ce phénomène avec des argiles se déplaçant dans un champ électrique (Reuss, 1809). Si la polarité du champ électrique est renversée, les particules changent immédiatement de direction et se déplacent vers l'autre électrode. Certains colloïdes se déplacent vers l'électrode positive, d'autres vers l'électrode négative : les premiers sont chargés négativement (silice et argiles par exemple) et les autres positivement (oxydes de fer et d'aluminium). Le déplacement des particules colloïdales dans un champ électrique est caractérisé par la *mobilité électrophorétique* (rapport entre la vitesse et l'intensité du champ électrique).

Potentiel zêta

La vitesse à laquelle les particules se déplacent donne certaines informations sur leur charge électrique de surface. La mesure de cette vitesse est appelée *mesure électrocinétique*. Pour les oxydes, qui sont des particules dites à *charges variables*, cette vitesse varie avec le pH et il est même possible que les particules changent de direction pour se déplacer vers l'autre électrode lorsque l'acidité de la solution est modifiée. Autrement dit la charge électrique de surface des oxydes s'inverse avec le pH : de positive, elle devient négative si le pH augmente, ou vice-versa. Le pH où la particule s'immobilise correspond au pH où, globalement, la charge électrique s'annule. Pour être plus précis, il est important de remarquer qu'à ce pH, les charges de surface ne sont pas forcément inexistantes, car il est possible que la particule porte simultanément des charges négatives et positives en proportions égales. Ce pH est alors appelé *Point Isoélectrique* (PIE). Il est appelé *Point de Charge Nulle* (PCN) lorsqu'il correspond à une absence simultanée de charges négatives et de charges positives².

² Le terme Point Isoélectrique est généralement employé lorsque sa détermination est effectuée par électrophorèse. Le terme Point de Charge Nulle est employé lorsque sa détermination est effectuée par titrage potentiométrique (voir p⁴¹).



Fig. 4 – Une suspension diluée et stable d'argile dans l'eau (à droite) est déstabilisée par l'ajout d'une pincée de chaux : les argiles flocculent et sédimentent en quelques dizaines de secondes.



Fig. 5 – Une boue d'argile dispersée passe de l'état liquide à l'état plastique lorsqu'une pincée de sel est ajoutée : la suspension concentrée coagule.

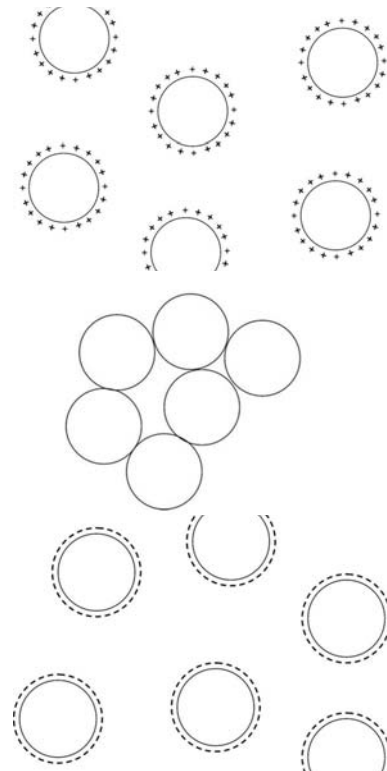


Fig. 6 – En haut : lorsque le pH est inférieur à leur Point de Charge Nulle (ou Point Isoélectrique), des particules d'oxyde métallique sont chargées positivement et se repoussent dans l'eau : la suspension est stable et dispersée. Au milieu : au PCN (ou PIE), en l'absence de charges, les oxydes s'agglomèrent : la suspension est déstabilisée et coagulée. En bas : lorsque le pH est supérieur au PCN (ou PIE), les particules chargées négativement se repoussent à nouveau : la suspension est stable et dispersée. Ceci est vrai lorsque la concentration en sel est faible.

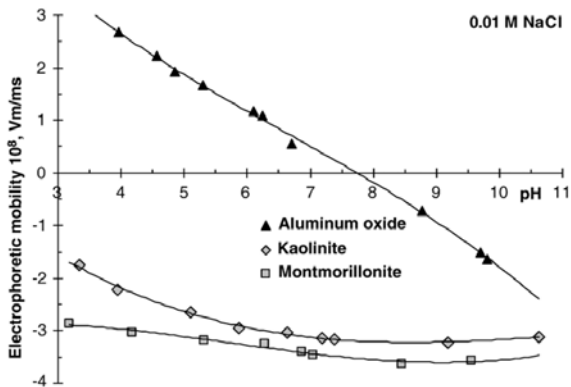


Fig. 7 – Comparaison entre la mobilité électrophorétique d'un oxyde d'aluminium et celles de deux argiles, appelées kaolinite et montmorillonite. La vitesse de déplacement des particules d'oxyde varie grandement avec le pH. Elle s'annule vers pH 8 : le déplacement des particules change de sens à ce pH, qui est le PIE. Ce comportement est typique de celui de particules à charges variables. Au contraire, la vitesse de déplacement de la kaolinite et de la montmorillonite varie peu avec le pH. Cette vitesse ne s'annule pas, ce qui met en évidence l'absence de PIE de ces systèmes. Ce comportement est typique de celui de particules à charges permanentes. D'après [Tombacz et Szekeres, 2006](#).

A ce pH (PIE ou PCN), les particules d'oxydes coagulent ([Fig. 6](#)) sous l'effet de forces attractives qui seront définies plus loin.

La principale distinction entre les argiles et les oxydes tient au fait que l'augmentation ou la diminution du pH ne modifie pas (ou peu) la vitesse des particules argileuses dispersées dans l'eau soumises à un champ électrique ([Fig. 7](#)) : contrairement aux oxydes, la charge de surface des argiles ne varie pas (ou peu) avec le pH. Les argiles portent une *charge électrique permanente*.

Malheureusement, il n'est pas possible de déduire la quantité de charge par unité de surface (densité de charge exprimée en coulomb par mètre carré) des particules par une simple mesure électrocinétique. Il est par contre possible d'associer une vitesse de déplacement à un potentiel électrique, exprimé en volt. Lorsqu'une particule colloïdale se déplace dans un liquide, elle entraîne avec elle une enveloppe d'eau et d'ions qui bouge avec la particule. Ainsi, le potentiel électrique déduit de la mesure électrocinétique n'est pas le potentiel électrique de surface mais celui du plan de glissement entre le liquide et cette enveloppe d'eau (appelée couche compacte de Stern, voir plus loin). La position exacte de ce plan de glissement n'étant pas connue, ce potentiel, appelé potentiel zêta, représente le potentiel à une distance à priori inconnue de la surface. Cependant la mesure de ce potentiel a un intérêt pratique très important pour prédire l'état de dispersion ou de coagulation de particules à charges variables, car il est directement relié à l'intensité des forces répulsives responsables de la dispersion des particules³. Le potentiel zêta est de l'ordre de 10 à 100 mV en valeur absolue : lorsqu'il dépasse 50 mV, les particules d'oxyde sont généralement dispersées, et lorsqu'il est de l'ordre de 10 mV, les forces répulsives ne sont plus suffisantes pour éviter la coagulation des particules. Pour les argiles, la question est plus complexe.

Origine de la charge électrique de surface

La charge de surface d'une particule solide peut avoir deux origines.

Charge permanente des argiles

Des imperfections dans la structure cristalline de la particule peuvent être à l'origine d'une charge négative ou positive de surface. Cette situation est rare dans les systèmes colloïdaux, mais il se trouve précisément que les argiles sont des exemples de colloïdes pour lesquels la charge provient de substitutions de cations situés à l'intérieur du réseau par des cations de même taille et de valence inférieure : ce déficit de charges positives est à l'origine d'une charge négative de surface ([Fig. 8](#)), responsable de propriétés inhabituelles des mélanges argile/eau qui ne sont généralement pas rencontrés dans les systèmes colloïdaux. La manifestation la plus notable et la plus importante de ces propriétés inhabituelles est que cette charge ne peut pas être modifiée par les ions et molécules contenu dans la phase aqueuse dans laquelle la particule est immergée : cette *charge* est dite *permanente*.

Charge variable des oxydes

Les situations les plus classiques sont celles où la charge est créée par l'adsorption préférentielle de certains ions à la surface de la particule. Cette surface réagit avec la solution aqueuse. Dans ce cas, la charge n'est pas figée : elle varie en fonction de la présence et de la concentration de ces ions de la solution. Cette charge est dite *variable*. C'est le cas des oxydes. Les surfaces cristallines des oxydes présentent généralement des sites actifs d'adsorption, car la valence des atomes d'oxygène qui sont exposés à la surface n'est pas complètement compensée comme elle l'est à l'intérieur du cristal. Ces surfaces sont faites de « liaisons brisées ». Pour les oxydes, la valence libre de ces oxygènes de surface peut être compensée par la chimisorption de protons H^+ . Plus la solution s'acidifie, plus la quantité de protons chimisorbés augmente, plus la

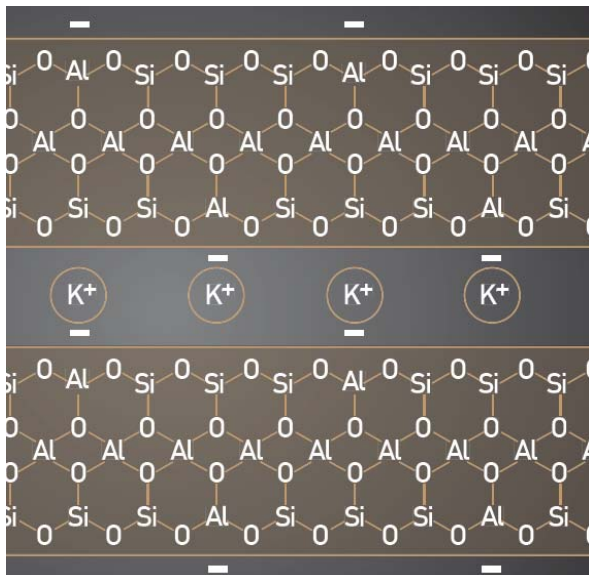


Fig. 8 – Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'argile. La structure cristalline des feuillets est constituée d'un mélange de silicium Si^{4+} et d'aluminium Al^{3+} à l'intérieur d'une charpente d'oxygène O^{2-} . Des défauts, liés par exemple à la substitution de silicium Si^{4+} par Al^{3+} , conduisent à un déficit de charges positives à l'origine de la charge négative de surface des argiles. Ce déficit de charge, interne à la structure cristallochimique, est indépendant du pH et de la force ionique de la solution aqueuse dans laquelle est immergée l'argile. On parle de charge permanente. D'après [Fontaine et Anger, 2009](#).

³ L'intensité de ces forces est proportionnelle au carré du potentiel zêta.

charge de surface devient positive (Fig. 9). Plus la solution est alcaline, plus les sites « oxygène » de surface relâchent des protons H^+ qui réagissent avec les hydroxyles OH^- de la solution pour former des molécules d'eau, plus la charge de surface devient négative. On parle alors de *propriétés acido-basiques de la surface* : celles-ci sont différentes d'un oxyde à l'autre, voire même entre plusieurs faces cristalline d'une même particule.

Charge variable des argiles

On comprend mieux pourquoi la vitesse des oxydes dans une solution aqueuse soumis à un champ électrique varie avec le pH et pourquoi ce n'est pas (ou peu) le cas pour les argiles. Sur les grandes faces basales des argiles, le sommet des tétraèdres de silice de la couche tétraédrique est tourné vers l'intérieur du feuillet. Les trois sommets restant sont liés aux sommets des tétraèdres voisins et forment une surface plane d'oxygènes dont la valence est complète (chaque oxygène O^{2-} est lié à 2 atomes de silicium Si^{4+} , tandis que chaque atome Si^{4+} est entouré de 4 oxygènes O^{2-}) : elle ne constitue pas une surface de liaisons brisées et est peu réactive. En revanche, en bordure de feuillet, la structure cristalline plane est interrompue : les liaisons des couches octaédriques et tétraédriques sont rompues sur les bords. Le bord est donc une surface « de type oxyde » à charge variable et sa réactivité est très différente de celle des grandes faces à charge permanente. Pour la plupart des argiles, ces bords représentent un faible pourcentage de la surface totale de la particule : la mobilité électrophorétique des argiles varie peu avec le pH. Mais elle varie (Fig. 7).

Double couche électrique

Dans une dispersion colloïdale, la charge électrique de surface d'une particule doit être compensée afin d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Cet équilibre électrique est représenté par le concept de *double couche* électrique. Afin de compenser la charge de surface d'une particule, la double couche, composée de la superposition d'une première *couche compacte de Stern* (Stern, 1924) et d'une deuxième *couche diffuse de Gouy*, (Gouy, 1910 ; 1917 ; Chapman, 1913) contient une quantité équivalente de charges ioniques qui s'accumulent dans le liquide à proximité de la surface : les ions accumulés de charge opposée sont appelés contre-ions. En chimie des colloïdes, la question centrale est la suivante : quelle est l'organisation spatiale des contre-ions à proximité de la surface ?

Couche diffuse de Gouy

Les contre-ions sont attirés par la charge opposée de surface. Simultanément, ils ont tendance à diffuser vers l'intérieur de la solution, où leur concentration est plus faible. Cette situation est similaire à l'atmosphère terrestre, dans laquelle les molécules de gaz sont soumises à la compétition entre la gravité et la diffusion. L'équilibre de cette compétition donne lieu à une distribution des molécules de gaz dans laquelle leur concentration décroît graduellement avec la distance à la surface de la terre. Cette distribution est appelée une distribution « atmosphérique ». Le même type de distribution régit la configuration spatiale des contre-ions de la double couche : leur concentration à proximité de la surface est élevée et elle décroît avec la distance à la surface (Fig. 10). Ce caractère diffus de l'« atmosphère » de contre-ions a été reconnu par Gouy 1910 et Chapman 1913, qui furent les premiers à présenter une théorie sur la distribution des contre-ions. L'atmosphère de contre-ions est souvent appelée la couche diffuse ou la couche de Gouy. Pour être plus précis, la couche diffuse ne consiste pas seulement en un excès d'ions de charges opposées. Simultanément, il existe un déficit d'ions de même charge au voisinage de la surface, ces ions étant repoussés par la particule. On parle ainsi d'adsorption de contre-ions et d'adsorption négative de co-ions.

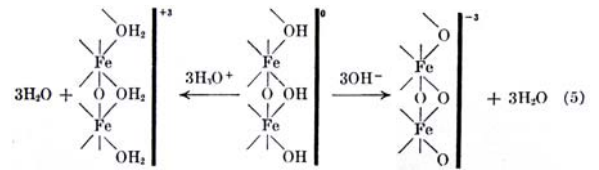


Fig. 9 – Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'oxydes de fer. La fixation de protons sur les sites hydroxyles $-OH$ de surface conduit à une charge positive de surface $-OH_2^+$. La désorption de protons conduit au contraire à une charge négative de surface $-O^-$. D'après Parks et De Bruyn, 1962.

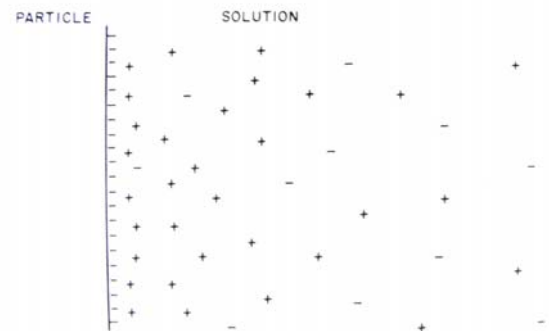


Fig. 10 – Représentation schématique de la distribution atmosphérique des contre-ions au voisinage d'une surface chargée négativement dans la couche diffuse de Gouy. Ce nuage de contre-ions gouverne les interactions entre particules. D'après Van Olphen, 1963.

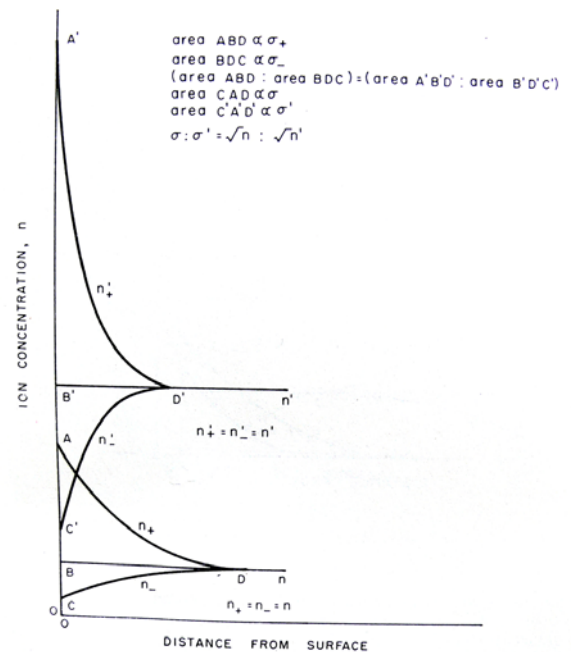


Fig. 11 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée pour deux concentrations en électrolytes différentes. Ce cas de figure correspond à une surface à charge variable de type oxyde. D'après Van Olphen, 1963.

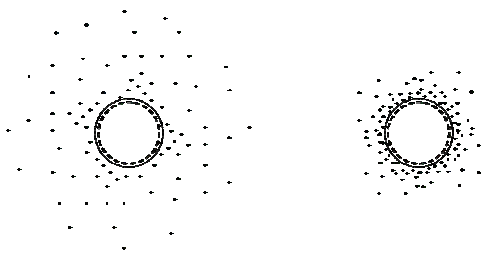


Fig. 12 – Représentation schématique de l'épaisseur de la couche diffuse en fonction de la concentration en électrolyte. A gauche, lorsque la concentration en électrolyte est faible, l'épaisseur de la couche diffuse est importante. A droite, si la concentration en électrolyte augmente, le nuage de contre-ions et de co-ions est comprimé contre la surface.

L'évolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée est indiquée sur la Fig. 11. La diminution exponentielle de la concentration en contre-ions avec la distance est représentée par la courbe AD, tandis que la courbe CD montre l'augmentation de la concentration des co-ions avec la distance. La ligne horizontale BD est égale à la concentration de l'électrolyte à une distance infinie de la surface. La charge diffuse nette, représentée par l'aire CAD, est égale à la somme de l'excès de contre-ions (aire BAD) et du déficit de co-ions (aire CBD).

Compression de la couche diffuse et longueur de Debye

Le calcul de la distribution des ions dans la couche diffuse en fonction de la quantité d'électrolytes dans la solution montre que l'atmosphère diffuse de contre-ions est comprimée vers la surface lorsque la concentration en électrolytes augmente (Fig. 12). Le degré de compression de la couche diffuse dépend de la valence et de la concentration d'ions de charge opposée, l'influence des ions de même signe étant comparativement faible : plus la valence et la concentration en ions de charge opposée augmentent, plus la couche diffuse est comprimée.

Le paramètre qui permet d'estimer l'épaisseur de la couche diffuse est la longueur de Debye, κ^{-1} , défini par l'équation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 RT / 2F^2 I}$$

F est la constante de Faraday, ϵ est la permittivité diélectrique, ϵ_0 est la permittivité du vide, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et I la force ionique. La force ionique étant :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

z_i est la valence de l'ion i de concentration c_i .

Ainsi, pour l'eau (permittivité constante) à une température donnée, l'épaisseur de la couche diffuse ne dépend que de la force ionique : elle ne dépend pas de la nature de la particule solide ni de l'intensité de sa charge surfacique. L'ordre de grandeur typique de cette épaisseur est compris entre 1 et 100 nm : l'épaisseur de la couche diffuse et les dimensions des particules colloïdales possèdent donc la même échelle de grandeur. Des valeurs approchées sont données dans le tableau ci-contre (Fig. 13) pour des concentrations différentes d'ions monovalents et divalents. La compression de la couche diffuse est également représentée sur la Fig. 11. Elle montre l'effet de l'augmentation de la concentration en électrolytes sur l'évolution des concentrations en contre-ions et co-ions avec la distance. L'augmentation de la concentration est représentée par la ligne B'D' et la compression de la couche diffuse correspond à la diminution de ce segment B'D' par rapport au segment BD. La Fig. 14 est le tracé obtenu pour une particule à charge permanente de type argile et montre la différence avec la Fig. 11, qui correspond à une particule à charge variable de type oxyde. La différence est subtile : l'aire C'A'D' est supérieure à l'aire CAD dans le cas de la Fig. 11, tandis que ces aires, qui correspondent à la charge diffuse nette, sont égales pour la Fig. 14. Cela signifie que dans le cas des particules à charge variable, l'augmentation de la concentration en électrolyte entraîne une augmentation de la charge de surface. La charge variable varie non seulement avec le pH mais aussi avec la concentration en électrolytes. Nous verrons pourquoi par la suite.

Couche compacte de Stern

Molécules d'eau à la surface des oxydes

Sur les surfaces de type oxyde, les deux ou trois couches d'eau physisorbées adjacentes à la première couche d'eau chimisorbée (Fig. 15), responsable de l'hydroxylation de surface, sont immobilisées par des couples de liaisons hydrogène avec un ordre analogue à celui qui existe dans la glace et qui persiste à

Approximate "Thickness" of the Electric Double Layer as a Function of Electrolyte Concentration at a Constant Surface Potential

Concentration of ions of opposite charge to that of the particle, mmol/dm ³	"Thickness" of the double layer, Å	
	Monovalent ions	Divalent ions
0.01	1000	500
1.0	100	50
100.	10	5

Fig. 13 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée. D'après Van Olphen, 1963.

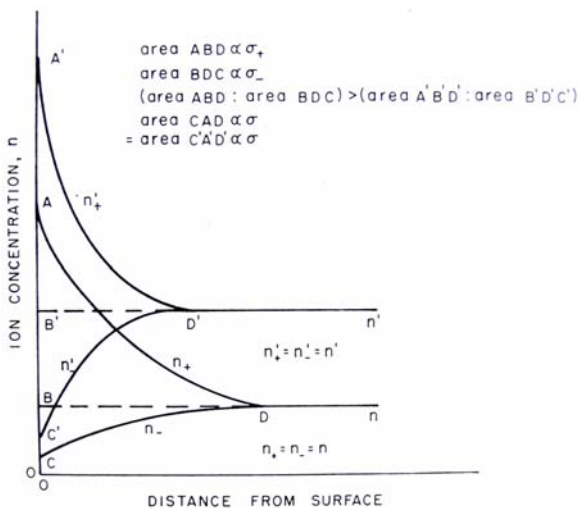


Fig. 14 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée pour deux concentrations en électrolytes différentes. Ce cas de figure correspond à une surface à charge permanente de type oxyde. D'après Van Olphen, 1963.

température ambiante (Jolivet et al., 1994). L'arrangement des couches d'eau disparaît avec la distance à la surface. C'est au-delà d'une distance de quelques angströms selon la nature de l'oxyde que l'on retrouve le comportement de l'eau liquide (Berube et De Bruyn, 1968b). De grandes quantités d'eau peuvent participer à la solvation d'une surface. La taille hydrodynamique des particules (mesurée par diffusion élastique de la lumière) est souvent largement supérieure à la taille déterminée par microscopie électronique ou par diffraction des rayons X. Ainsi, des particules d'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d'un diamètre de 8 nm mesuré par microscopie et diffraction, possèdent en suspension à pH = 2 (surface positivement chargée) un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 14 nm. Dans ces conditions, une couche d'eau de 3 nm d'épaisseur, soit 10 molécules d'eau environ, est donc entraînée par les particules dans leur mouvement dans la suspension.

Molécules d'eau à la surface des argiles

L'épaisseur de la couche d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules, est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. La polarité des grandes faces des argiles étant plus faible que celle des oxydes, leurs affinités avec l'eau est plus faible et l'épaisseur de la couche de solvation est inférieure à celle des oxydes. L'étude quantitative de diverses argiles (Fripiat et al., 1982) montre que l'effet de la surface se limite statistiquement aux trois premières couches de molécules d'eau, soit une épaisseur d'un nanomètre environ. Dans cette couche de solvation, la dynamique de l'eau est ralentie, mais au-delà l'eau retrouve ses propriétés thermodynamiques et dynamiques caractéristiques de l'eau « volumique » (Van Damme, 2002).

Plan externe de Helmholtz (OHP)

Cette eau de solvation constitue la *couche compacte de Stern*. Ses caractéristiques (épaisseur, constante diélectrique...) sont difficiles ou impossibles à déterminer expérimentalement. La zone de transition entre les couches d'eau ordonnées, dont au moins les premières sont fortement fixées sur la surface, et l'eau « liquide » est caractérisée par une zone de déstructuration de l'eau. De même que pour les ions en solution, les molécules d'eau de cette zone se trouvent sous l'influence de forces compétitives, celles dues à l'orientation imposée par la surface de la particule et celles dues aux autres molécules voisines dans la solution. C'est dans cette zone que la viscosité de l'eau est minimale et que s'effectue le « glissement » ou le « cisaillement » de la solution aqueuse lorsque la particule s'y déplace. Cette zone peut être grossièrement assimilée à un plan identifié comme le *plan externe de Helmholtz (OHP, Outer Helmholtz Plane)* représenté schématiquement sur la Fig. 16.

Adsorption spécifique d'ions dans la couche compacte de Stern

Ions inertes ou indifférents

Généralement, les ions ne peuvent pas pénétrer dans la couche compacte de Stern en raison de l'organisation des molécules d'eau au voisinage de la surface. Les ions sont alors dits *inertes* ou *indifférents*. En première approche, la couche de Stern apparaît comme une couche d'eau vide d'ions, les contre-ions *indifférents* s'adsorbant à la surface sous la forme d'une couche diffuse à partir et au-delà du plan externe de Helmholtz. Cette représentation correspond au *modèle de double couche* (Fig. 17). Dans la couche de Stern, le potentiel électrique diminue de manière linéaire avec la distance d'une valeur ψ_0 à la surface à une valeur ψ_d correspondant au potentiel zêta au niveau de l'OHP. Au-delà du plan externe de Helmholtz, le potentiel diminue selon une loi exponentielle avec la distance, à l'image de la concentration des ions dans la couche de Gouy.

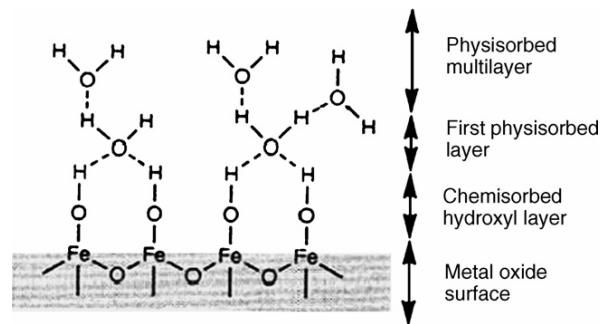


Fig. 15 – Représentation schématique de la couche d'eau chimisorbée à la surface des oxydes et des premières couches d'eau physisorbées, fortement ordonnées et reliées entre elles et à la surface par des liaisons hydrogènes. D'après Tsui et al. 2007.

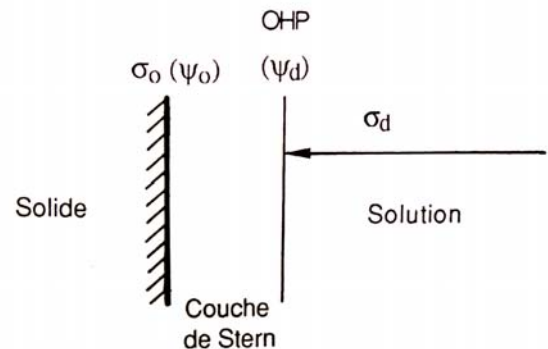


Fig. 16 – Représentation schématique du plan externe de Helmholtz (OHP) qui marque la séparation entre la couche de Stern et la couche diffuse. Cette zone, où la viscosité de l'eau est minimale, constitue le plan de glissement de la solution aqueuse lorsque la particule s'y déplace. D'après Jolivet et al., 1994.

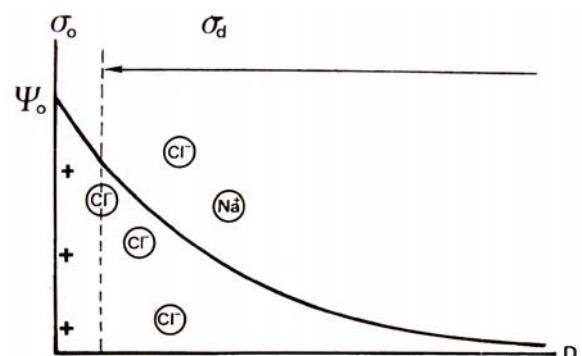


Fig. 17 – Représentation schématique de la variation du potentiel électrique avec la distance lorsque les ions présents dans la solution ne pénètrent pas dans la couche de Stern (modèle de la double couche). D'après Jolivet et al., 1994.

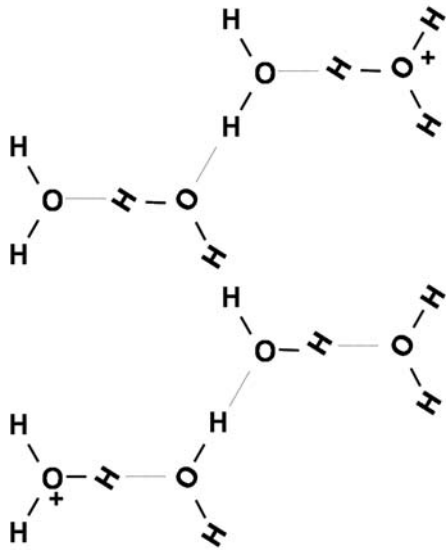


Fig. 18 – Représentation schématique de la grande mobilité du proton dans l'eau par déplacement de la liaison hydrogène. Pour les mêmes raisons, la diffusion des hydroxyles OH⁻ est très grande également.

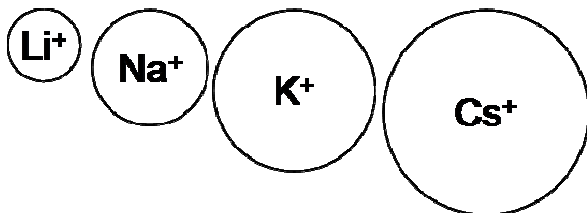


Fig. 19 – L'affinité d'un ion monovalent avec l'eau augmente au fur et à mesure que sa taille diminue. Les petits ions Li⁺ ($r = 0.060$ nm) et Na⁺ ($r = 0.095$ nm) ont pour cette raison une grande énergie d'hydratation. Ils sont dits structurants. Les gros ions K⁺ ($r = 0.133$ nm) et Cs⁺ ($r = 0.169$ nm) ont au contraire une faible énergie d'hydratation. Ils sont dits brisants. Les premiers pénètrent dans la couche de Stern des oxydes, les deuxièmes dans celle des argiles.

Fig. 20 – Tableau donnant la relation entre la chaleur d'immersion d'une surface et la séquence d'adsorption Li⁺ – Na⁺ – K⁺ – Cs⁺. D'après Dumont et al, 1990a.

Relation between the Heat of Immersion of a Surface and the Experimental Adsorption Sequence of the Alkali Metal Cations

Solid	Heat of immersion (J/m ²) (19)	Schematic sequence	Investigators
AgI	Low	Cs ⁺ > Li ⁺	Bijsterbosch-Lijklema (20)
Hg	Low	Cs ⁺ > Li ⁺	Grahame (9)
C (graphite)	0.048–0.056	Cs ⁺ > Li ⁺	Kolthoff (21)
SiO ₂ (amorphous)	0.088–0.182	Cs ⁺ > Li ⁺	Tadros-Lijklema (22)
TiO ₂	0.550	Li ⁺ > Cs ⁺	Bérubé-de Bruyn (13) Sprycha (23) Yates-Healy (24)
Fe ₂ O ₃	0.530	Li ⁺ > Cs ⁺	Breeuwsma-Lijklema (5) Dumont-Watillon (4)
Al ₂ O ₃	0.773	Li ⁺ > Cs ⁺	Weiser (25) Dumont <i>et al.</i> (26)

Cependant, certains ions présentent des affinités particulières avec les surfaces minérales et sont capables de pénétrer plus ou moins facilement dans cette couche compacte et très structurée de molécules d'eau : ils modifient profondément les propriétés de surface et les interactions entre particules. De manière générale, les ions multivalents pénètrent dans la couche de Stern et ne sont pas indifférents. Pour les ions monovalents, la situation est plus complexe.

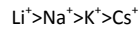
Le proton

Les protons et hydroxyles possèdent la plus grande facilité à se déplacer dans la couche compacte de Stern grâce à leurs facultés à se « télétransporter » dans le liquide par déplacement de la liaison hydrogène (Jolivet et al., 1994). La diffusion des protons H⁺ et des ions hydroxyles OH⁻ dans l'eau est beaucoup plus rapide que celle des autres ions. Cette particularité résulte de l'association des molécules d'eau par liaison hydrogène. Au sein de la liaison hydrogène entre deux molécules, l'atome d'hydrogène peut occuper deux positions d'énergie minimum, voisines chacune de l'un des atomes d'oxygène. Ces deux positions sont séparées par une faible barrière de potentiel que l'hydrogène peut traverser par effet tunnel (Fig. 18). L'existence d'un réseau de liaisons hydrogène dans toute la phase liquide, y compris dans la couche de solvation des particules, permet la diffusion facile des ions H⁺ et OH⁻ vers la surface des oxydes. Ils participent à des réactions chimiques sur les sites hydroxylés sans que la structuration particulière de l'eau au voisinage de la surface ne soit une gêne à leur déplacement (Fig. 9). De ces deux ions, seul le proton est réellement chimisorbé pour créer un site de surface -OH ou -OH₂⁺. Les ions OH⁻ déprotonent des ligands de surface et forment de l'eau. Les propriétés acido-basiques des oxydes résultent ainsi de l'échange de protons entre la surface solvatée et l'eau. Les protons et hydroxyles sont responsables de la charge variable des oxydes, donc du potentiel électrostatique exercé par cette charge. Ils sont nommés IDP : Ions Déterminant le Potentiel. Pour être plus précis, on devrait dire que ce sont des ions déterminant la charge de surface.

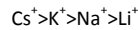
Ions monovalents structurants ou brisants, surfaces structurantes ou brisantes

Plus les ions monovalents sont petits, tels que Na⁺ ou Li⁺, plus ils sont capables de « fixer » des molécules d'eau autour d'eux, autrement dit plus ils sont hydratés. Inversement, les gros ions monovalents tels que Cs⁺ ou K⁺ sont faiblement hydratés (Fig. 19). Entre les premiers et les deuxièmes, la faculté à pénétrer dans la couche de Stern est très différente. Curieusement, cette faculté est inversée pour les surfaces à liaisons brisées des oxydes métalliques et pour les surfaces à charges permanentes des argiles. Pour les surfaces de type oxyde (y compris les bords des argiles), les ions faiblement hydratés ne peuvent pénétrer dans la couche d'eau fortement structurée au voisinage de la surface : ils ne peuvent s'approcher de la surface au-delà du plan externe de Helmholtz.

Au contraire, les ions de petites tailles à forte énergie d'hydratation (Li^+ et Na^+) manifestent une affinité particulière pour la couche de solvation des oxydes. Ce sont eux qui pénètrent le plus facilement dans la couche compacte de Stern des oxydes métalliques, car ils ont tendance à préserver l'ordre local de cette zone. Les molécules d'eau, peu mobiles au voisinage de la surface, compensent leur perte d'entropie par une augmentation de l'énergie de liaison avec les cations les plus fortement hydratés. Les alcalins, par exemple, sont adsorbés sur les surfaces d'oxydes négativement chargées selon la séquence (Berube et De Bruyn, 1968b ; Dumont et al 1990a) :



Pour les argiles de type 2:1 au contraire, l'affinité pour la surface de ces cations suit l'ordre inverse (Bergaya et al., 2006):



Cette préférence est d'autant plus marquée que la charge du feuillet est importante et que les substitutions sont tétraédriques.

Pour comprendre cette inversion, il faut s'intéresser à la fois à la structure de l'eau au voisinage des ions et au voisinage des surfaces. Un ion en solution interagit avec les molécules d'eau, ce qui conduit à une modification de la structure locale du solvant. Si les forces entre l'ion et les molécules d'eau sont plus grandes que celles entre deux molécules d'eau, l'ion modifie la structure primitive de l'eau par la rupture de liaisons hydrogène et la réorganisation de nombreuses couches de solvant autour de lui selon une structure complètement différente de celle qui existe dans le liquide pur (Jolivet et al., 1994). Un tel comportement est caractéristique des plus petits ions monovalents, comme Na^+ mais surtout Li^+ , et de tous les ions multivalents. Ces ions sont dits *structurants*. Inversement, les ions monovalents de plus grande taille, comme K^+ mais surtout Cs^+ , développent avec l'eau des interactions suffisamment fortes pour rompre localement les liaisons hydrogènes, mais ils ne parviennent pas à remobiliser autour d'eux une sphère d'hydratation importante. La perte de la structure primitive de l'eau n'est pas compensée par une restructuration des molécules d'eau autour de l'ion. Ces ions sont dits *déstructurants* ou *brisants*. Si l'on considère les interactions entre anions et cations, bien que les forces électriques soient les plus importantes, des forces de nature entropique à très courte distance, liée à la structuration de l'eau autour de chacun des ions, peuvent se surimposer aux interactions électriques (Dumont et al, 1990a ; Frank, 1964). Ces forces de nature entropiques sont attractives si les ions exercent le même effet structurant ou déstructurant sur les molécules d'eau avoisinantes, répulsives dans le cas inverse. Le même mécanisme gouverne les interactions entre un ion et une surface, considérée alors comme un « macroion » capable d'intensifier ou de briser la structure de l'eau à son voisinage (Dumont et al, 1990a ; Berube et De Bruyn, 1968b). Ainsi les ions structurants seront plus adsorbés sur les surfaces structurantes, tandis que les ions brisants préféreront les surfaces brisantes. De la même manière que les ions structurants possèdent une grande énergie d'hydratation, il existe un parallèle entre le pouvoir structurant des surfaces et leur chaleur d'hydratation. Cela équivaut à dire que les ions qui ont une grande énergie d'hydratation seront plus adsorbés par les surfaces à grande énergie d'hydratation, et inversement. Les surfaces qui présentent une faible chaleur d'hydratation présentent la séquence ($\text{Cs}^+ > \text{Li}^+$) typique de l'effet brisant, tandis que les surfaces de grandes chaleurs d'immersion présentent la séquence ($\text{Li}^+ > \text{Cs}^+$) typique de l'effet structurant (Fig. 20). La transition entre les deux comportements correspond à des chaleurs d'immersion comprises entre 0.3 et 0.4 J/m². Les argiles 2:1 ont une faible chaleur d'immersion en comparaison des oxydes de fer et d'aluminium. Les gros ions (Cs^+ , K^+) pénètrent dans la couche compacte de Stern des argiles 2:1, tandis que les petits ions (Na^+ , Li^+) pénètrent dans celle des oxydes de fer et d'aluminium.

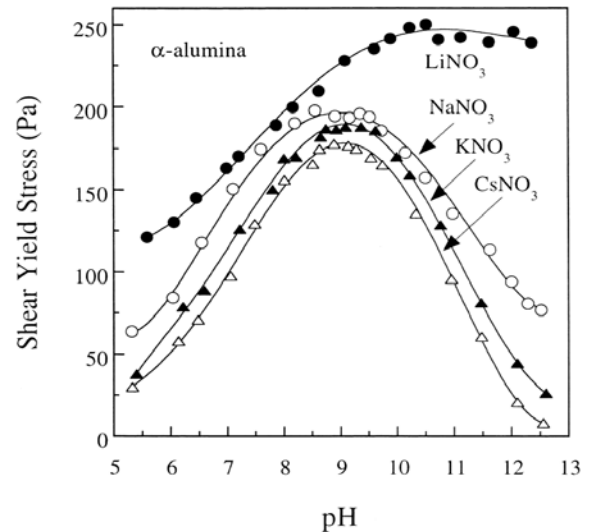


Fig. 21 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d' α -alumine en fonction du pH, tracées pour plusieurs nitrates de cations monovalents différents (concentration 1,0 M). D'après Johnson et al., 2000.

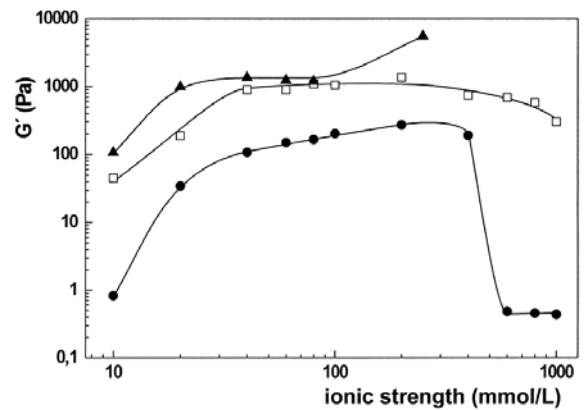


Fig. 22 – Module d'élasticité de suspensions de montmorillonite (argile gonflante) en présence de NaCl (●), KCl (□), CsCl (▲). D'après Abend et Lagaly, 2000.

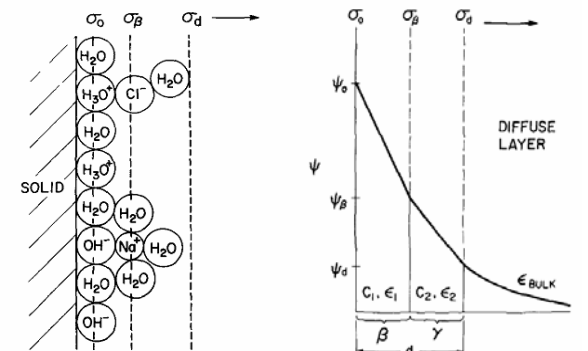


Fig. 23 – Prise en compte de l'adsorption spécifique d'ions dans la couche de Stern à la base du modèle de la triple couche. A gauche : Représentation schématique de l'interface d'un oxyde montrant la position sur un plan idéal (situé entre la surface et le plan externe de Helmholtz) de contre-ions ayant pénétrés dans la couche de Stern. A droite : représentation schématique de la distribution de la charge sur une surface plane idéalisée et diminution du potentiel avec la distance. D'après Davis et al. (1978).

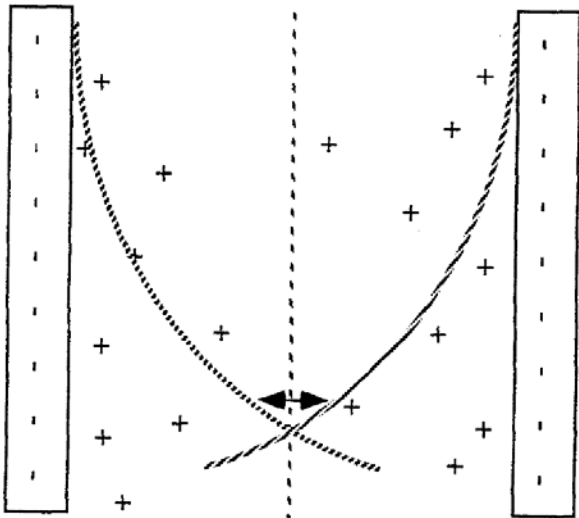


Fig. 24 – Représentation schématique du recouvrement des couches diffuses de deux surfaces chargées qui se font face et de la force répulsive osmotique qu'il provoque. D'après McBride (1997).

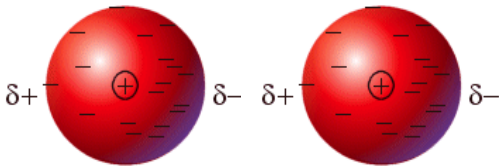


Fig. 25 – La répartition des électrons dans un atome n'est pas uniforme, de sorte que chaque atome comporte à chaque instant un pôle + et un pôle -. Lorsqu'un second atome s'approche à faible distance, ces pôles instantanés interagissent et les atomes s'attirent : il s'agit de la principale contribution aux forces de Van der Waals, dont l'intensité croît très rapidement quand la distance entre atomes diminue.

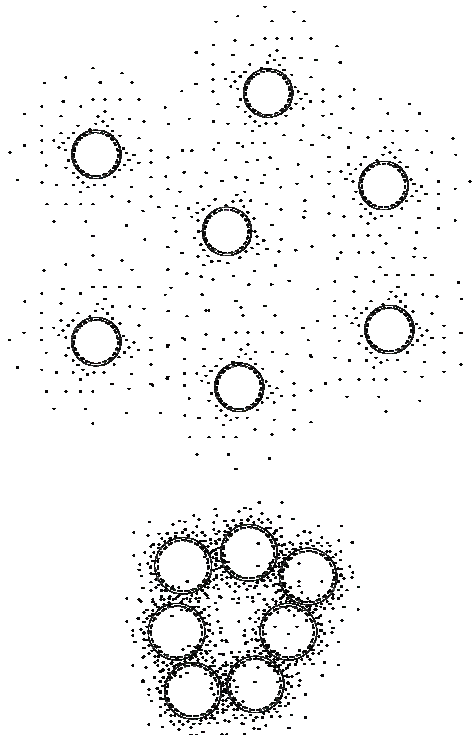


Fig. 26 – Haut : lorsque la concentration en électrolyte est faible, l'épaisseur des nuages de contre-ions qui entourent des particules chargées est suffisamment importante pour empêcher les particules de se rapprocher. Bas : lorsque concentration en électrolyte est élevée, le nuage de contre-ions est comprimé à la surface des particules : les surfaces peuvent se rapprocher à des distances suffisamment faibles pour que la force de Van der Waals fasse coaguler les particules.

L'ordre d'inversion de préférence à l'égard des cations monovalents se traduit directement par une inversion des propriétés macroscopiques des mélanges oxydes/eau et argile/eau en fonction de la présence d'ions structurants ou brisants (Fig. 21 et Fig. 22). Pour un oxyde d'aluminium (Fig. 21), à concentration en électrolyte équivalente, la contrainte d'écoulement est plus importante en présence d'ions structurants (Li, Na) qu'en présence d'ions brisants (K, Cs). Inversement, le module élastique d'une suspension argileuse (Fig. 22) est plus élevé en présence d'ions brisants (Cs, K), qu'en présence d'ions structurants (Na). En d'autres termes, les contre-ions qui pénètrent dans la couche de Stern ont un pouvoir coagulant supérieur. Ils forment un écran de charges opposées à la charge de surface : tout se passe comme si les contre-ions situés dans la couche diffuse « voyaient moins » la charge de surface. Le potentiel zêta et les interactions répulsives entre particules sont diminués. Le modèle de la triple couche de Davis et al. (1978) affine le modèle de la double couche en prenant en compte ces phénomènes d'adsorption spécifique dans la couche de Stern (Fig. 23).

1.3. Interactions entre particules

Dans une dispersion de particules colloïdales dans l'eau, des forces attractives et répulsives (Van Damme, 2002) sont en compétition et définissent la nature des interactions entre les particules. Si les forces attractives l'emportent, les particules s'agrègent. Dans le cas inverse, les particules se repoussent et restent dispersées.

Force répulsive osmotique

Lors de la rencontre de deux particules de même charge, leurs couches diffuses se recouvrent (Fig. 24). Il s'en suit une force répulsive qui s'oppose à l'interpénétration des atmosphères de contre-ions identiques. Cette force répulsive est de nature entropique. Le recouvrement des couches diffuses augmente la concentration en contre-ions dans tout l'espace séparant les particules. L'eau, pour qui la situation la plus favorable est toujours celle du mélange maximal, cherche à diluer cet espace localement trop riche en ions. Elle afflue entre les surfaces pour homogénéiser la solution et provoque l'écartement des particules : cette « pression osmotique » est responsable de la force répulsive de double couche.

Force attractive de Van der Waals

Pour s'opposer à cette force répulsive, il existe une force toujours présente et toujours attractive : la force de Van der Waals. L'universalité de cette force quelles que soient les matières, les particules et les surfaces considérées tient à l'universalité du phénomène dont elle tire son origine : les fluctuations du nuage électronique autour du noyau de l'atome (Fig. 25). Un atome est constitué d'un très petit noyau central chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons en mouvement chargés négativement. Si l'on pouvait prendre une sorte de photographie instantanée du système, on noterait que les électrons ne sont pas uniformément répartis autour du noyau : il se crée donc à chaque instant un pôle positif et un pôle négatif distincts – un dipôle instantané. Lorsque deux atomes se trouvent à une distance inférieure au nanomètre (dix fois la taille d'un atome en gros), le dipôle instantané de l'un interagit avec celui de l'autre. Il en résulte une force attractive n'agissant qu'à très courte portée : c'est la principale origine des forces de Van der Waals, qui s'exercent également entre molécules. Leur intensité devient très forte à courte distance : deux surfaces idéalement planes à l'échelle moléculaire colleraient ainsi instantanément si elles étaient mises en contact. Afin de rivaliser avec la force répulsive de double couche, l'intensité de cette attraction doit être du même ordre de grandeur. A première vue, les forces de Van der Waals peuvent sembler trop faibles dans la mesure où elles sont de très courte portée et qu'elles décroissent très rapidement avec la distance pour une paire d'atome : l'énergie attractive est inversement proportionnelle à la puissance six de la distance de séparation. Il

faudrait donc pouvoir amener les particules à des distances extrêmement faibles pour que l'intensité de ces forces soit suffisante pour rendre le bilan attractif. Toutefois, cette attraction entre des paires d'atomes est additive. Ainsi l'attraction entre deux surfaces contenant un très grand nombre d'atomes est égale à la somme de toutes les forces attractives entre chaque atome d'une particule et chaque atome de l'autre particule. La somme de ces interactions mène non seulement à une force totale plus grande mais aussi à une diminution moins rapide avec l'augmentation de la distance. Pour deux surfaces suffisamment larges, la force attractive décroît avec le carré de la distance.

Compression de la couche diffuse et bilan des forces

De manière qualitative, le bilan des forces peut s'expliquer de la manière suivante. Les forces de Van der Waals ne sont efficaces que si les particules sont suffisamment proches, de l'ordre de quelques nanomètres environ. Lorsque la concentration en ions est faible, l'épaisseur de la couche diffuse de contre-ions est de l'ordre de 100 nanomètres. Elle empêche les particules de s'approcher à une distance suffisamment faible pour être soumises efficacement à l'attraction de Van der Waals : les particules se repoussent fortement. Si la concentration en électrolyte augmente, l'atmosphère de contre-ions est comprimée, et les particules peuvent s'approcher à une distance suffisante pour que l'intensité des forces de Van der Waals dépasse celle des forces répulsives de double couche : les particules s'agglomèrent (Fig. 26).

Adsorption de contre-ions dans la couche de Stern et bilan des forces

Les contre-ions qui pénètrent dans la couche de Stern font écran à la charge de surface. Pour un ion situé dans la couche diffuse, tout se passe comme si la charge de surface diminuait. Les contre-ions présents dans la couche de Stern diminuent à la fois le potentiel de Stern et la concentration en ions dans la couche diffuse. Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une suspension colloïdale, l'intensité de la force répulsive osmotique est d'autant plus réduite que les contre-ions sont capables de pénétrer dans la couche diffuse (Fig. 23).

Théorie DLVO : osmose vs. Van der Waals

Sous l'effet des forces répulsives osmotiques, les particules se repoussent. De l'énergie doit être apportée pour rapprocher les particules à une certaine distance. Cette quantité de travail est l'énergie répulsive ou le potentiel répulsif à une distance donnée. Lorsque le potentiel répulsif V_R est tracé en fonction de la distance, une courbe de potentiel est obtenue. Le potentiel répulsif décroît de manière exponentielle avec la séparation des particules. Sur la Fig. 27, trois courbes de potentiel répulsif sont tracées pour une même particule mais pour trois concentrations en électrolytes différentes (faible, moyenne et élevée). En raison de la compression de la couche diffuse lorsque la concentration augmente, les forces de répulsions sont considérablement réduites. Les forces attractives de Van der Waals conduisent à un potentiel attractif V_A qui décroît avec le carré de la distance. Sur la Fig. 27, ce potentiel est tracé en fonction de la distance. Comme souligné précédemment, cette interaction attractive est indépendante du milieu et elle reste la même lorsque la concentration en électrolyte varie.

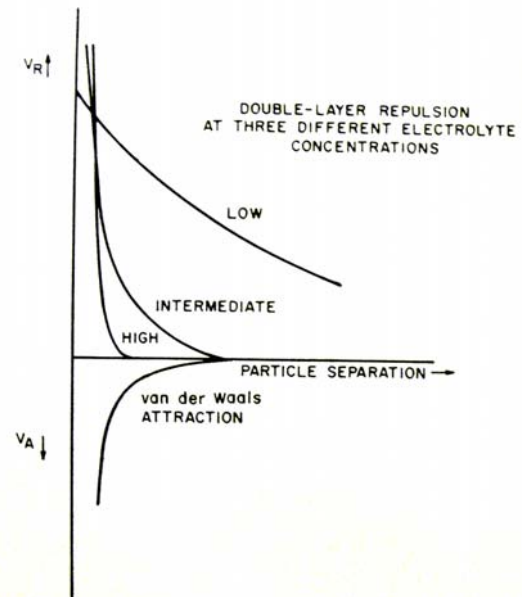


Fig. 27 – Énergie répulsive V_R osmotique de double couche pour 3 concentrations différentes en électrolytes. L'énergie attractive V_A de Van der Waals ne varie pas avec la concentration en électrolytes. D'après Van Olphen, 1963.

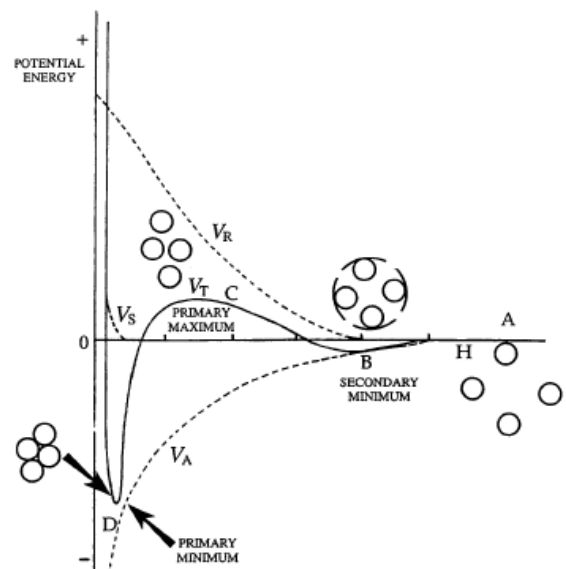


Fig. 28 – Lorsque la somme de l'énergie répulsive V_R et de l'énergie attractive V_A est tracée, l'énergie d'interaction totale V_T est obtenue (ici pour une faible concentration en sel). La courbe obtenue présente un minimum primaire très attractif lorsque les particules sont proches : les forces de Van der Waals sont alors beaucoup plus importantes que les forces répulsives osmotiques. Pour des distances plus élevées, on observe un maximum primaire : cette barrière énergétique répulsive empêche les particules de se rapprocher et de « tomber » dans le minimum primaire. Un second minimum, très léger, maintient les particules à une certaine distance les unes des autres. Sur cette courbe, l'énergie répulsive d'hydratation V_S , qui n'agit qu'à très courte distance, est aussi représentée. D'après Islam et al. 1995.

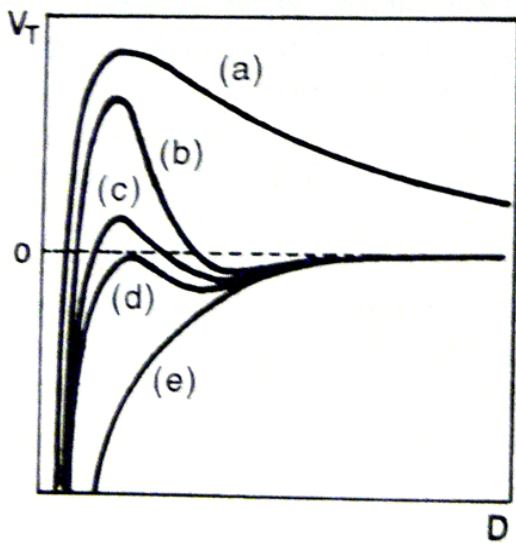


Fig. 29 – Représentation schématique de l'énergie totale d'interaction en fonction de la distance pour 5 concentrations en électrolytes différents de plus en plus élevées allant de (a) à (e). Plus la barrière énergétique est élevée, plus le système est dispersé. Dès qu'elle disparaît, les particules flocculent rapidement pour « se loger » dans le minimum primaire. D'après [Jolivet et al., 1994](#).

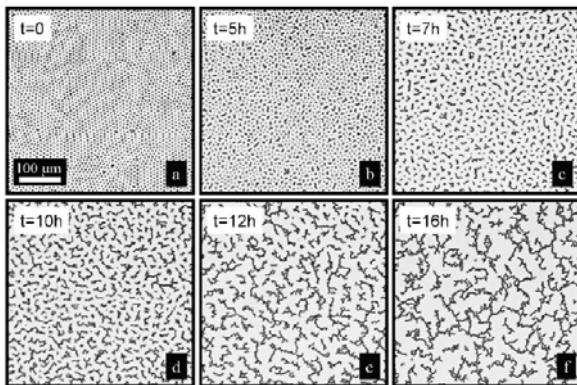


Fig. 30a – La vidéo en microscopie est ici utilisée pour étudier l'aggrégation spontanée d'une couche plane de particule sous l'effet de l'agitation thermique. D'après [Masschaele et al. \(2009\)](#).

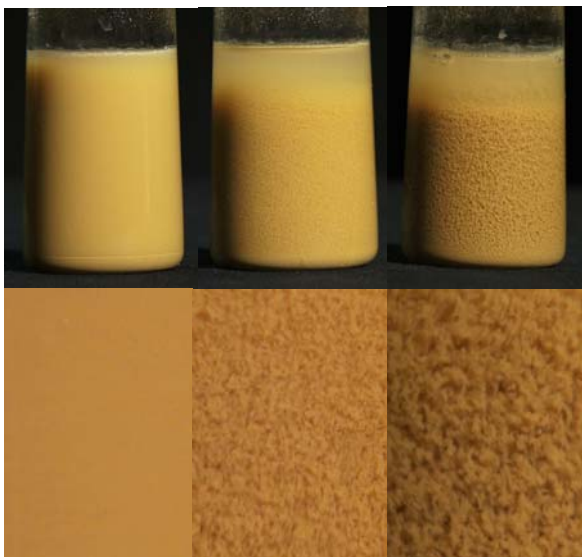


Fig. 30b – Comparaison de la taille des floccs dans une suspension d'argile dans l'eau pure (à droite), quelques minutes après avoir ajouté une pincée de chaux (au milieu), 24 heures plus tard. Pour les 3 gros plans du bas, la largeur de l'image est environ égale à 1 cm.

La somme des énergies attractive et répulsive, le potentiel total V_T , est tracée sur la [Fig. 28](#) pour une faible concentration en électrolyte. La courbe obtenue présente deux minimums, négatifs et correspondant à une interaction attractive, et un maximum, positif et correspondant à une interaction répulsive. Il apparaît clairement que le caractère attractif ou répulsif des interactions entre particules dépend de la distance de séparation. Le maximum constitue une barrière d'énergie qui empêche les particules de se rapprocher à de plus courtes distances : plus elle est élevée, plus les particules se repoussent et sont dispersées. Sur la [Fig. 29](#), le potentiel total est tracé pour différentes concentrations en électrolytes : les courbes a, b, c, d et e sont obtenues pour des concentrations de plus en plus élevées. Il est logique que l'allure des courbes soit différente puisque l'énergie attractive reste constante tandis que l'énergie répulsive varie. Les courbes obtenues à faibles et moyennes concentrations (a, b et c) présentent un minimum d'attraction à très courte distance et un maximum de répulsion pour des distances plus importantes. Cette barrière énergétique est complètement absente pour de fortes concentrations en électrolytes : l'attraction prédomine à n'importe quelle distance et les particules coagulent rapidement.

Barrière énergétique, temps et température

Dans ce dernier cas, si deux particules se rapprochent grâce à leur mouvement brownien, elles s'agglomèrent. La vitesse à laquelle le mécanisme d'agglomération se produit peut être calculée à partir de la théorie de la diffusion. Cette vitesse est maximale dans cette configuration et l'on parle de *coagulation rapide*. Elle ne dépend que de la diffusion, bien que l'attraction qui reste dominante à grande distance accélère légèrement le phénomène. Toutefois, même lorsque les particules se repoussent, le mouvement brownien et les collisions entre particules qui en résultent peuvent donner suffisamment d'énergie aux particules pour passer par-dessus la barrière énergétique. Si on laisse suffisamment de temps à des particules dispersées, elles finissent par s'agglomérer. Le processus de coagulation ne s'annule jamais complètement : il est ralenti à tel point que des semaines ou des mois peuvent passer avant qu'il soit perceptible. La coagulation est donc un phénomène cinétique. Dans une suspension diluée, les floccs grandissent au fur et à mesure que le temps s'écoule ([Fig. 30a](#) et [Fig. 30b](#)). Dans une suspension concentrée, partant d'un état dispersé, la suspension coagule peu à peu et un seuil d'écoulement peut apparaître ([Fig. 31](#)). L'aspect cinétique est lié au mouvement brownien, donc à la température.

Force d'hydratation : une autre force répulsive

Certains colloïdes comme la silice ne sont pas déstabilisés en présence de fortes concentrations en sel, alors que, selon la théorie DLVO, les forces attractives de Van der Waals devraient être les seules à opérer. Ceci a mené à l'hypothèse qu'une autre force répulsive existe en plus de la force osmotique de double couche. Elle est appelée force structurelle du solvant. Cette force résulte de l'hydratation des groupes de surface des particules ainsi que de celle des contre-ions. Lorsque deux particules se rapprochent suffisamment près, une force répulsive apparaît liée à l'énergie nécessaire pour transférer les molécules d'eau de la couche d'hydratation vers la solution, provoquant la déshydratation de la surface. Ces interactions sont de très courte portée et ne deviennent significatives que pour des séparations de moins de 10 nm. Elles sont notées V_s sur la [Fig. 28](#).

Force de corrélation ionique : une autre force attractive

En l'absence de charge de surface, il ne peut y avoir de force répulsive osmotique. Ainsi, les feuillets de l'argile appelée kaolinite, neutres, ne se séparent pas lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Le phénomène d'osmose augmente avec la charge de surface. C'est pourquoi les feuillets des argiles appelés smectite, chargés négativement, se repoussent dans l'eau : la smectite est une argile

gonflante. Mais comment expliquer que les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus ? Pourquoi les illites, qui ont une charge nettement supérieure à celles des smectites, ne gonflent pas ? Si les forces attractives de Van der Waals ne dépendent pas de la charge de surface et que les forces répulsives osmotiques augmentent avec cette charge, il faut faire appel à une autre force attractive pour répondre à ces questions. Un peu à la manière du nuage des électrons autour des noyaux des atomes, les atmosphères de contre-ions autour des particules colloïdales fluctuent. Lorsque deux surfaces chargées se rapprochent, ces atmosphères interagissent par un mécanisme analogue à celui des forces de Van der Waals, connu sous le nom de corrélation ionique (Fig. 32). Cette force attractive devient notable en dessous de 4 nm. Elle augmente avec l'intensité des fluctuations, qui augmente avec la densité de charge de surface et la charge des contre-ions. Ceci explique pourquoi les smectites de fortes charges gonflent moins que celles de basses charges et pourquoi les illites ne gonflent pas.

1.4. Observations macroscopiques

Vitesse de sédimentation

Lorsque les particules coagulent sous l'effet d'interactions attractives, les agglomérats formés, appelés floccs, sont visibles à l'œil nu et ils sédimentent rapidement : la suspension est déstabilisée. La suspension initiale, mélange homogène et trouble de particules dans l'eau, est séparée en un sédiment surmonté d'une solution claire et sans particule. La vitesse de sédimentation augmente avec la taille des agrégats formés. Cela est clairement visible dans une série de tubes à essais dans lesquels des quantités de sel de plus en plus importantes sont ajoutées à une même suspension d'argile (Fig. 33). Les tubes sont agités et laissés au repos pendant un temps choisi de manière arbitraire. Au bout de cette période, les solutions les plus diluées en électrolyte (à gauche de l'image) sont toujours en suspension, bien que le front de sédimentation soit de plus en plus bas à mesure que la quantité de sel augmente. Les suspensions les plus concentrées (à droite de l'image) ont sédimenté. Cet essai est appelé *test de floculation en série*. Il sert à déterminer la concentration minimale d'électrolyte qui provoque la floculation d'une dispersion colloïdale en un temps donné. Ce minimum de concentration est appelé la *concentration critique de coagulation* (c.c.c.). La c.c.c. mesurée est comprise entre une limite inférieure et une limite supérieure. Il est possible d'améliorer la précision de la mesure à l'aide d'un deuxième test où la concentration en électrolyte varie avec de plus petits écarts situés entre les limites établies précédemment. Bien que le temps soit choisi de manière arbitraire, cet essai extrêmement simple permet de comparer le pouvoir floculant de différents électrolytes sur des particules colloïdales de manière très sensible. Les résultats n'ont qu'une importance relative, pour comparer des électrolytes. Cet essai a permis de mettre en évidence le phénomène suivant : plus la valence des contre-ions augmente, plus leur pouvoir floculant augmente et plus basse est leur c.c.c. Cette règle dite de *Schulze-Hardy* est valable pour les électrolytes *inertes* ou *indifférents*, c'est-à-dire qui ne pénètrent pas facilement dans la couche de Stern. Voici l'ordre de grandeur des c.c.c. observées (Van Olphen, 1963):

- 25 -150 mmol/l pour les ions monovalents
- 0,5 – 2,0 mmol/l pour les ions divalents
- 0,01 – 0,1 mmol/l pour les ions trivalents

Il faut donc environ 1000 fois plus d'ions monovalents que d'ions trivalents pour déstabiliser une suspension. Ceci explique pourquoi une poignée de chaux jetée dans l'eau trouble d'un puit permet de la clarifier (Fig. 3 et Fig. 4) : le cation Ca^{2+} possède un bon pouvoir floculant vis-à-vis des colloïdes négatifs tels que les argiles. Le traitement des eaux exploite également ce principe lors du processus de coagulation floculation.



Fig. 31 – Une boue d'argile dispersée a été coulée à l'état liquide. Quelques jours plus tard, la boue a gélifié et un seuil d'écoulement important est apparu.

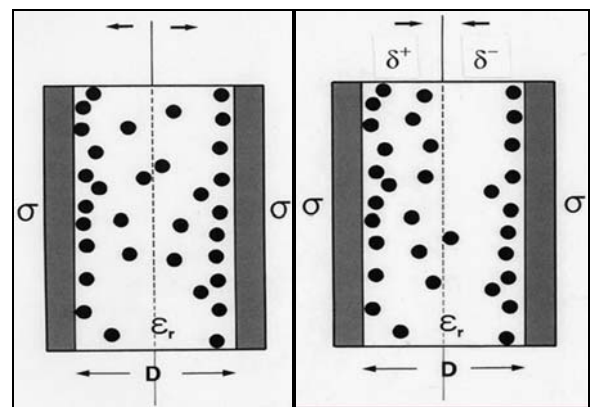


Fig. 32 – On considère souvent comme allant de soit que deux couches électriques se faisant face (ici, deux surfaces négatives associées chacune à son nuage d'ions positifs) se repoussent, pour des raisons électrostatiques. C'est le cas pour les smectites, pour lesquelles le nuage cationique confiné entre les deux surfaces chargées exerce une pression sur celles-ci qui les repousse : c'est la pression osmotique responsable du gonflement en présence d'eau (schéma de gauche). Pourtant lorsque la charge de surface de l'argile ou la valence du contre-ion augmente, le bilan électrostatique peut devenir attractif. Pour comprendre pourquoi il faut considérer l'aspect dynamique et fluctuant des ions et des molécules d'eau. Les cations entre les surfaces sont en mouvement permanent. Si en première approche, les deux moitiés d'un tel système sont bien symétriques en moyenne, une « photographie » instantanée montrerait un déséquilibre des charges entre les deux moitiés du système qui peut conduire à des interactions attractives. D'après Van Damme, 2002.

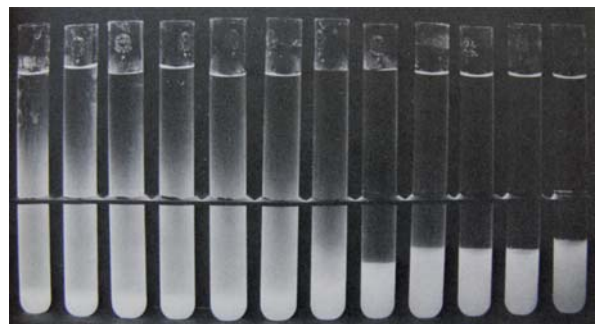


Fig. 33 – Test de floculation en série. Des quantités croissantes (de gauche à droite) de sel sont placées dans une série de tubes à essais contenant une suspension d'argile. Plus la concentration en sel augmente, plus les particules sont floculées, plus la suspension sédimente rapidement. D'après Van Olphen, 1963.

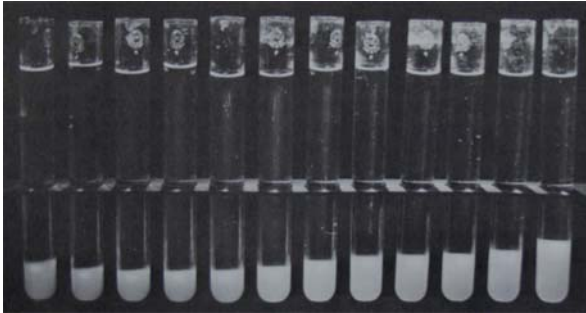


Fig. 34 – Mêmes suspensions que dans la figure précédente au bout de quelques semaines, lorsque toutes les suspensions ont sédimentées. Celles qui ont floculés et qui ont sédimenté le plus rapidement (à droite) sont celles qui présentent la plus grande hauteur de sédiment. Inversement, les suspensions les plus stables, qui ont mis le plus de temps à sédimer (à gauche), présentent de faibles hauteurs de sédiment. D'après Van Olphen, 1963.

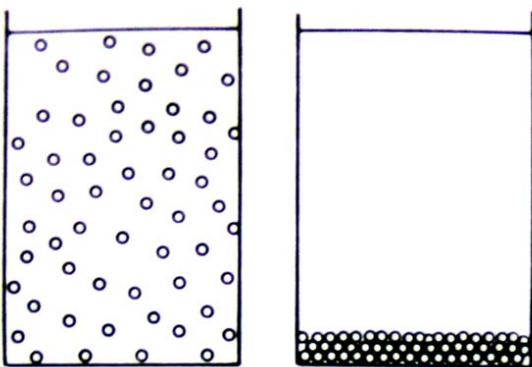


Fig. 35 – Représentation schématique du sédiment obtenu lorsque la suspension est correctement dispersée. D'après Van Olphen, 1963.

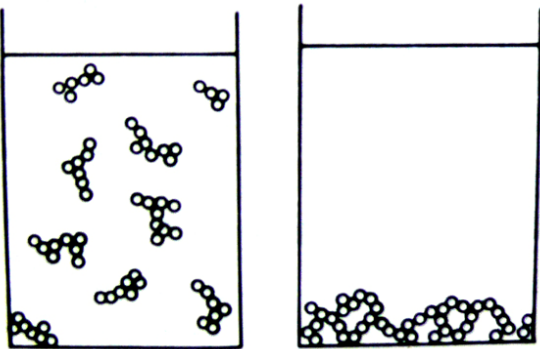


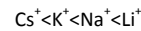
Fig. 36 – Représentation schématique du sédiment obtenu lorsque la suspension est floculée. D'après Van Olphen, 1963.



Fig. 37 – Représentation schématique des hauteurs de sédimentation obtenues pour une série de suspension d'alumine à différents pH. D'après Gürel et Altun, 2009.

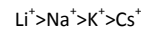
Les particules en suspension sont coagulées à l'aide de sels très efficaces, appelés coagulants, contenant des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}). Ces observations s'accordent bien avec la nature des forces attractives et répulsives en présence. D'une part, plus la valence des ions augmente, plus l'atmosphère de contre-ions est comprimée et plus les forces de répulsions osmotiques diminuent. D'autre part, les forces attractives de corrélation ionique augmentent avec la valence des contre-ions.

Concernant le pouvoir floculant des cations monovalents, la séquence est inversée pour les argiles et les oxydes de fer et d'aluminium. Pour les argiles, la ccc de ces cations augmente selon la séquence :



Ceci signifie que, pour les argiles, le pouvoir coagulant du césium est bien plus élevé que celui du lithium.

Tandis que pour les oxydes de fer et d'aluminium, elle augmente selon la séquence :



Ces séquences correspondent à l'adsorption préférentielle de ces cations dans la couche de Stern des oxydes et des argiles, déjà discutée précédemment : plus un cation pénètre facilement dans la couche de Stern, plus il « fait écran » à la charge négative de surface, plus le potentiel zêta et la concentration en contre-ions dans la couche diffuse diminuent, plus les forces répulsives osmotiques diminuent, plus son pouvoir floculant est important.

Hauteur de sédimentation

Au bout d'un temps suffisamment long, toutes les suspensions colloïdales finissent par sédimenter, y compris les dispersions stables. Dans la même série de tubes à essais utilisée pour le test de floculation en série, il est alors possible de comparer les volumes des sédiments (Fig. 34). Généralement, les suspensions floculées forment des sédiments plus volumineux que les suspensions stables : la séquence de vitesses de sédimentation suit l'ordre de la séquences des hauteurs de sédiments. Lorsque les particules individuelles d'une suspension défloculée atteignent le bas du récipient, elles peuvent glisser et rouler les unes par rapport aux autres en raison de leurs répulsions mutuelles pour se positionner dans la partie la plus basse possible. Elles forment un empilement compact (Fig. 35). Avec les suspensions floculées, au contraire, les floccs volumineux s'empilent en bas du récipient en laissant de nombreux vides à l'intérieur et entre les agglomérats (Fig. 36). La Fig. 37 représente le résultat de l'expérience pour une série de suspensions d'oxyde d'aluminium de pH différents. Le tube de droite, qui présente le sédiment le plus volumineux, correspond au Point de Charge Nulle (pH 9). En l'absence de couche diffuse, les forces attractives de Van Der Waals entraînent une floculation maximale des particules. Au contraire à pH 3 et pH 4, la dispersion est maximale en raison de la charge positive portée par les particules. Mais à pH 2, la quantité d'acide ajoutée à la suspension est telle que les particules sont partiellement dissoutes et libèrent des ions trivalents floculants.

1.5. Détermination expérimentale de la charge de surface

Proton et charge variable des oxydes

Adsorption et désorption de protons à la surface des oxydes

Quelques grammes d'oxydes ajoutés dans un verre d'eau pure forment une suspension dont le pH est différent du pH de l'eau pure. Si ce pH est supérieur à 7, cela signifie que les particules ont fixé des protons qui se sont dissociés des molécules d'eau pour former des hydroxydes. Cette expérience peut être reproduite à partir de deux solutions acide et basique. Lorsque des particules d'oxydes sont ajoutées à ces deux solutions, les surfaces « tamponnent » l'écart de pH initial : le pH diminue dans la solution basique, il augmente dans la solution acide (Fig. 38). Dans ces suspensions, le pH évolue lentement dans la direction du Point de Charge Nulle de l'oxyde (Tewari et McLean, 1972 ; Tewari et Campbell 1976 ; Onoda and de Bruyn, 1966). Une méthode simple pour déterminer le Point de Charge Nulle d'un oxyde consiste donc à trouver le pH pour lequel l'addition d'oxydes dans une solution ne modifie pas ce pH. Une quantité arbitraire d'oxydes est ajoutée à la solution et l'évolution du pH est mesurée. Cette procédure est répétée avec des solutions de différents pH jusqu'à ce qu'un pH soit identifié pour lequel aucune variation de pH ne se produit lorsque l'oxyde est ajouté : ce pH correspond au PCN. Berube et De Bruyn (1968a) proposent une variante de cette méthode consistant à ajouter à intervalles réguliers des doses successives d'oxydes, en mesurant à chaque fois l'évolution du pH. Ils observent alors que chaque fois que des oxydes sont ajoutés, il se produit un décalage de pH supplémentaire. Ce comportement est illustré sur la Fig. 39. Si la quantité d'oxydes est suffisamment importante, la suspension devrait théoriquement atteindre le PCN de l'oxyde. Ce principe constitue la base du concept du titrage massique proposé par Noh et Schwarz (1989). Ces méthodes simples de détermination expérimentale du PCN des oxydes sont discutées et modélisées par Park et Regalbutto (1995).

L'effet de sel

Lorsque l'on place quelques grammes d'oxydes dans un verre d'eau et que l'on ajoute une quantité précise d'acide (ou de base), le pH de la suspension diminue beaucoup moins que celui d'une solution identique qui ne contient pas de particules solides. La différence représente la quantité de protons (ou d'hydroxydes) fixés par la surface de l'oxyde. Chaque proton fixé augmente d'une charge positive la charge de surface. Inversement, chaque hydroxyle fixé augmente d'une charge négative la charge de surface. Si l'on connaît la surface spécifique de l'oxyde, les protons (ou les hydroxydes) peuvent donc être utilisés comme « instrument de mesure » de l'augmentation de la charge de surface. Toutefois, une simple mesure d'adsorption de protons (ou d'hydroxydes) ne permet pas de déduire directement la charge de surface de l'oxyde en fonction du pH : il faudrait pour cela un point de référence donnant la charge de surface à un pH donné, le pH où la charge s'annule par exemple. Une astuce pour trouver ce point de référence consiste à tirer parti de l'effet de sel. Si dans la suspension acide mentionnée précédemment, on ajoute du sel, le pH augmente encore. Cela signifie que dans l'eau salée, l'oxyde fixe davantage de protons que dans l'eau pure : la charge de l'oxyde augmente d'autant plus. Un mécanisme analogue se produit à pH basique, le sel favorisant l'adsorption d'hydroxydes. Cet effet de sel s'explique de la manière suivante. En l'absence de sel, à mesure que les protons sont chimisorbés sur la surface, celle-ci présente de plus en plus de sites chargés positivement et de moins en moins de sites chargés négativement. Les sites chargés positivement repoussent les protons restant en solution et les empêchent de se fixer sur les sites négatifs encore libres : la protonation de la surface est limitée par la répulsion des sites déjà protonés.

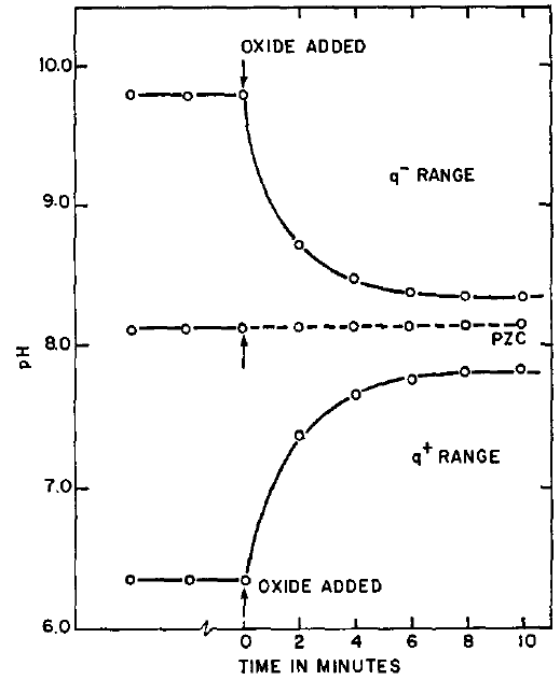


Fig. 38 – Variation du pH au cours du temps dans des solutions de différents pHs après addition d'une certaine quantité d'oxyde. A pH acide et à pH basique, le pH augmente et diminue respectivement. Au pH du Point de Charge Nulle, le pH de la suspension ne varie pas au cours du temps. D'après Tewari et Campbell 1976.

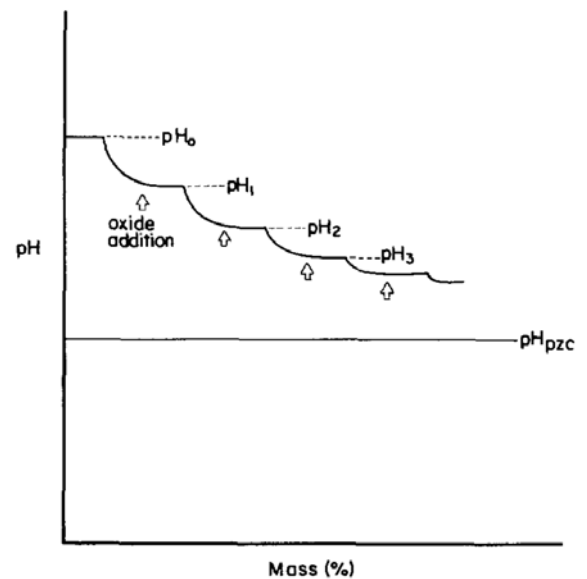


Fig. 39 – Dans une solution basique, de pH supérieur au PCN d'un oxyde, des ajouts successifs à intervalles réguliers de cet oxyde sont effectués. Après chaque addition, le pH de la suspension évolue un peu plus vers le PCN de l'oxyde. D'après Noh et Schwarz (1989).

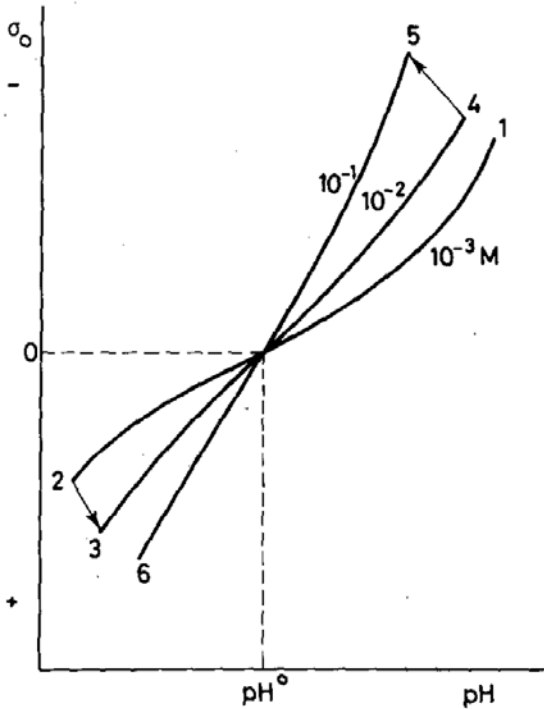


Fig. 40 – Représentation schématique de l'intersection des courbes de titrage potentiométrique d'une suspension d'oxyde à différentes concentrations en sel. Le point d'intersection est appelé Point d'Effet de Sel Nul : il correspond au pH du PCN de l'oxyde. D'après Lyklema 1984.

Lorsque du sel est ajouté dans la solution, les anions Cl^- forment un écran entre ces sites positifs déjà protonés et les protons restant en solution : ceux-ci peuvent se rapprocher de la surface et protoner les sites négatifs encore libres. Davantage de sites s'ionisent par addition de sel et la charge de surface croît. Partant d'une suspension à pH basique, si l'on mesure les quantités de protons adsorbés à différents pH au fur et à mesure que l'on ajoute un acide, celles-ci seront beaucoup plus importantes avec une eau de concentration saline élevée qu'avec une eau de faible concentration saline. Le raisonnement inverse pour l'adsorption d'hydroxydes est vrai aussi, les ions Na^+ faisant écrans aux répulsions des sites négatifs et permettant aux hydroxydes de se rapprocher de la surface et de déprotoner davantage de sites positifs.

Point d'Effet de Sel Nul et Point de Charge Nulle

Au Point de Charge Nulle, il n'y a aucune charge de surface et l'adsorption de protons et d'hydroxydes est nulle. La surface n'attire et ne fixe aucun proton et aucun hydroxyle. A ce pH, le sel ne peut intensifier un phénomène d'adsorption qui est nul. Ainsi une série de courbes d'isothermes d'adsorption de protons et d'hydroxydes en fonction du pH réalisées à différentes concentrations en sel se recoupent en un point commun (Fig. 40). Ce point, appelé Point d'Effet de Sel Nul, matérialise le pH où le sel n'a aucun effet. Il coïncide avec le Point de Charge Nulle. Ces courbes sont appelées courbes de titrage potentiométrique. Le tracé s'effectue de la manière suivante. La suspension est équilibrée à un certain pH, basique par exemple (point 1, Fig. 40), en présence d'un électrolyte qui ne s'adsorbe pas spécifiquement dans la couche compacte de Stern (KNO_3 par exemple), puis titré par un acide jusqu'au point 2. En ce point, on rajoute de l'électrolyte. Davantage de protons sont fixés et l'acidité de la solution diminue (le pH augmente), ce qui correspond à une augmentation de la charge positive jusqu'au point 3. La suspension est ensuite titrée par une base jusqu'au point 4. De l'électrolyte est à nouveau ajouté (point 5) et le titrage par l'acide est effectué (point 6). Connaissant le PCN, il est facile de déduire des quantités de protons (ou hydroxydes) adsorbés à un pH et une concentration en électrolyte donnés la charge de surface correspondante : l'intersection des courbes définit la position du zéro (la position de l'abscisse sur l'ordonnée). Cette méthode a été employée la première fois pour la détermination du PCN des oxydes par Parks et De Bruyn (1962) avec des particules d'hématite $\alpha-Fe_2O_3$. Elle a été ensuite améliorée par Berube et De Bruyn (1968a). La Fig. 41 montre la correspondance entre la méthode par titrage protométrique et la méthode par titrage massique discutée précédemment.

Point de Charge Nulle, Point Isoélectrique et propriétés colloïdales

La Fig. 42 présente un montage expérimental de la mesure des isothermes d'adsorption de protons et hydroxydes pour des particules d'oxydes d'aluminium. Les courbes de titrage obtenues sur la Fig. 43 se recoupent à pH 9,1, le PCN des particules d'alumine α . Yopps et Fuerstenau (1964) montrent ainsi que le PCN déterminé par titrage protométrique coïncide avec le Point Isoélectrique déterminé par mobilité électrophorétique (Fig. 44). C'est aussi à ce pH que la vitesse de coagulation des particules est la plus grande (Fig. 45). Le Point de Charge Nulle est donc un concept central pour comprendre et prédire les propriétés colloïdales de suspensions d'oxydes. Sa détermination expérimentale est un point crucial.

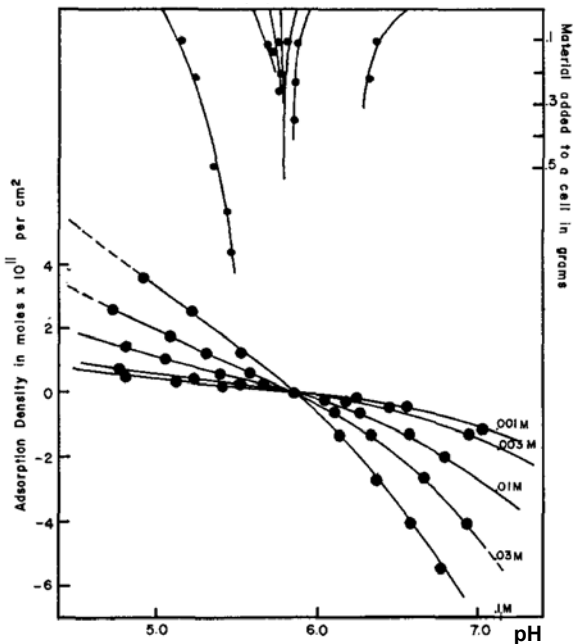


Fig. 41 – En bas : Intersection des courbes de titrage potentiométrique d'une suspension d'oxyde à différentes concentrations en sel. En haut : comparaison avec la méthode par titrage massique pour 7 suspensions préparées à différents pH initiaux compris entre pH 5 et pH 7 : le décalage du pH est mesuré au fur et à mesure que la quantité de matières solides (ordonnée en haut à droite) est augmentée. D'après Berube et De Bruyn (1968a).

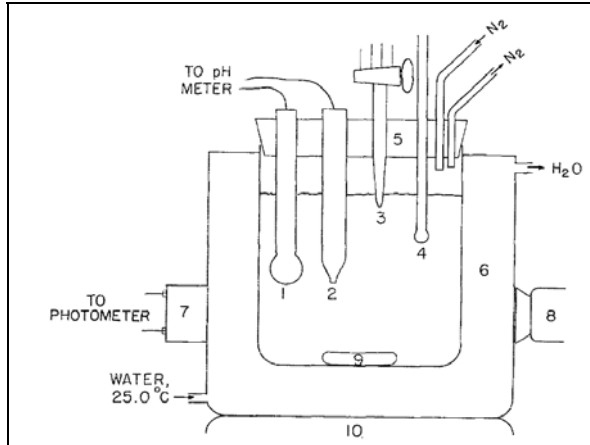


Fig. 42 – Montage expérimental permettant de déterminer la charge et le PCN de particule d'alumine par titrage protométrique, et, simultanément, d'observer la vitesse de coagulation des particules. 1 - Electrode en verre ; 2 - Electrode au calomel ; 3 - Burette graduée ; 4 - Thermomètre ; 5 - Bouchon en caoutchouc ; 6 - Bain d'eau à température contrôlée ; 7 - Cellule photoélectrique ; 8 - Source lumineuse ; 9 et 10 - Agitateur magnétique. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

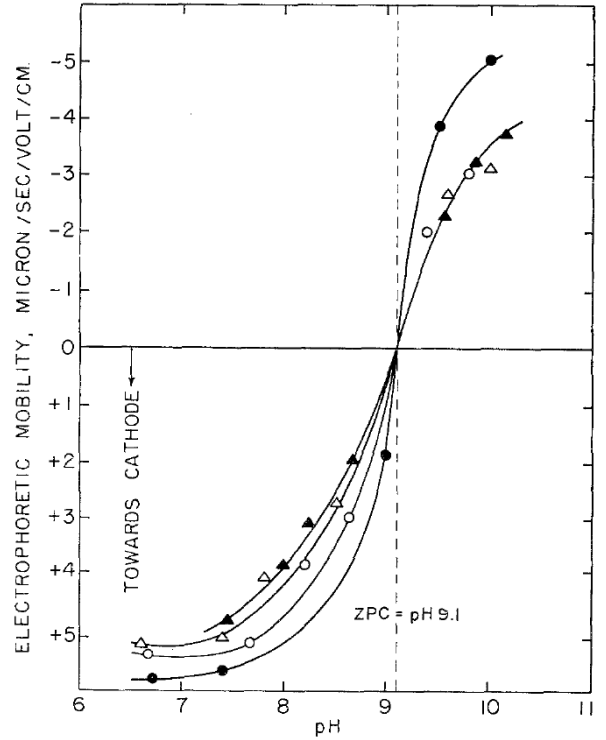


Fig. 44 – Détermination du Point Isoélectrique de particules d'alumine par mobilité électrophorétique : le PIE déterminé est identique au PCN identifié sur la figure précédente. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

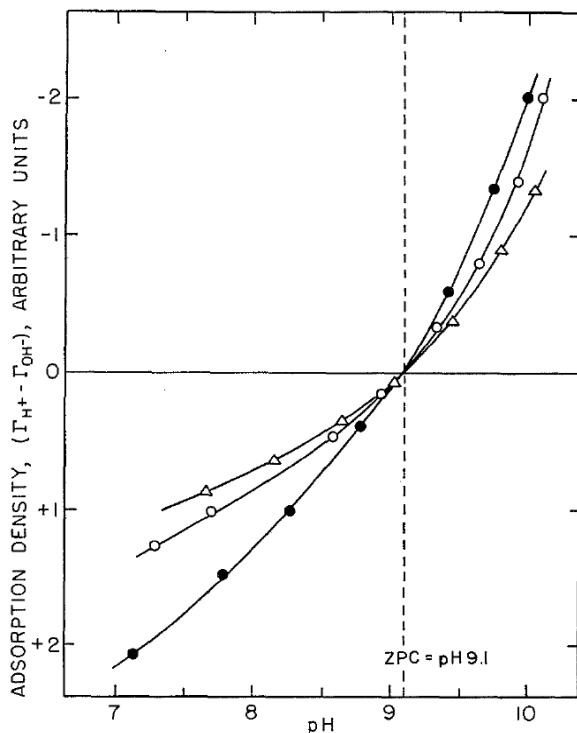


Fig. 43 – Détermination du PCN de particules d'alumine par titrage protométrique. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

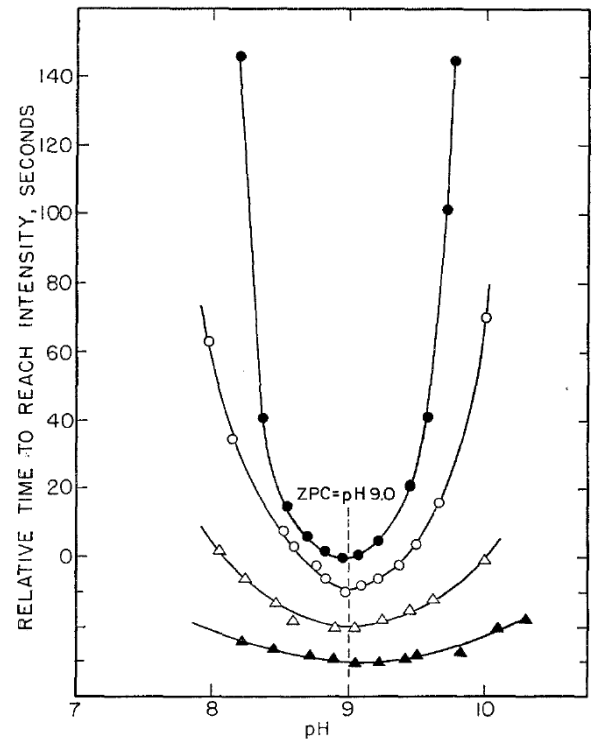


Fig. 45 – La vitesse maximale de coagulation correspond au pH du PCN. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

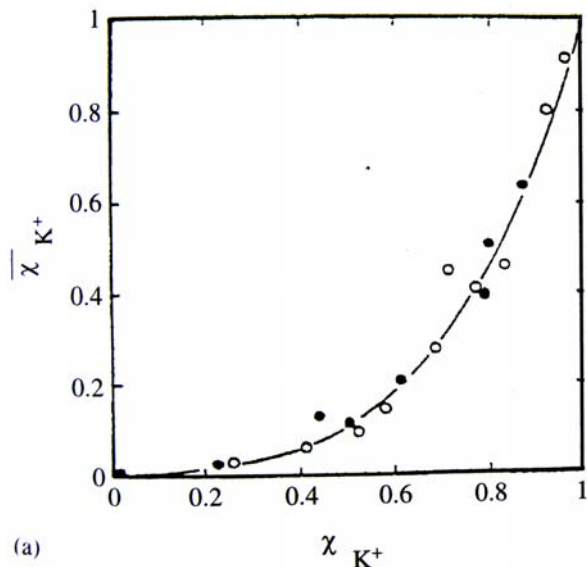


Fig. 46 – Echange de Ca^{2+} par K^+ (o) et de K^+ par Ca^{2+} (●) à la surface d'une montmorillonite exprimée en fraction équivalente de K^+ à la surface en fonction de la fraction équivalente de K^+ dans la solution. L'affinité de la surface pour Ca^{2+} apparaît clairement. D'après Bergaya et al. (2006).

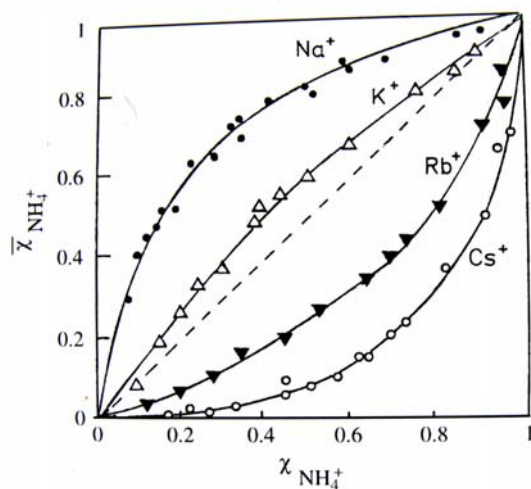


Fig. 47 – L'affinité d'un ion monovalent avec la surface des argiles augmente au fur et à mesure que sa taille augmente. Les petits ions Li^+ ($r = 0.060$ nm) et Na^+ ($r = 0.095$ nm) sont pour cette raison moins adsorbés que les gros ions K^+ ($r = 0.133$ nm), Rb^+ ($r = 0.148$ nm) et Cs^+ ($r = 0.169$ nm). D'après Bergaya et al. (2006).

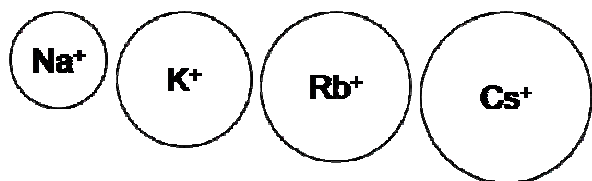


Fig. 48 – Représentation schématique de la différence de taille entre Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ .

Cations et charges permanentes des argiles

La présence de charges permanentes négatives à la surface des argiles a conduit à la mise au point de techniques très différentes pour mesurer leurs charges de surface. Ces techniques sont centrées autour du concept de Capacité d'Echange Cationique : C.E.C. (Bergaya et al., 2006). Lorsque qu'un électrolyte est placé dans une suspension d'argile, les cations de cet électrolyte sont attirés par les charges négatives de surface : la quantité de cations adsorbés peut être reliée à la quantité de charges négatives portée par les particules d'argile. C'est cette fois le cation qui est utilisé comme « instrument de mesure » de la charge permanente de surface.

Réaction d'échange cationique

Lorsqu'un cation est adsorbé, il prend la place d'un cation compensateur présent avant lui à la surface de l'argile : il s'agit donc d'une réaction d'échange cationique. Ces réactions d'échanges cationiques ne sont d'ailleurs pas spécifiques aux argiles et à leurs charges permanentes. Au-delà de son PCN, un oxyde porte une charge négative et peut échanger des cations adsorbés à sa surface par d'autres cations. Cependant les réactions d'échanges cationiques ne sont pas utilisées pour déterminer la charge de surface des oxydes car le nombre de cations échangeables varie avec le pH et la force ionique. Ces techniques sont utilisées spécifiquement pour les argiles avec l'idée (partiellement fautive) que ce nombre ne varie pas (ou peu) en fonction des conditions chimiques du milieu pour des systèmes où prédominent des charges permanentes. La mesure de la quantité maximale de cations échangeables d'une unité de masse d'argile, appelée Capacité d'Echange Cationique, pose cependant un certain nombre de difficultés.

Equilibre

Lorsqu'une suspension d'argile est mise en contact avec un électrolyte, la détermination de la CEC consiste à mesurer le nombre de cations adsorbés de l'électrolyte ou le nombre de cations désorbés (ou les deux). Pour que cette quantité corresponde à la CEC, il faut s'assurer que la totalité des cations échangés, initialement présents à la surface de l'argile, aient été déplacés par les cations échangeurs de l'électrolyte. Or la réaction est rarement totale : lorsqu'une argile recouverte d'un cation X est mise en contact avec une solution contenant un cation Y, le résultat est une argile-XY dans une solution-XY. Il s'agit donc d'un équilibre. Par exemple, l'échange d'un cation divalent tel que Ca^{2+} par un cation monovalent tel que Na^+ peut se noter sous la forme suivante :



Valence du cation et affinité pour la surface

La proportion de cations échangés dépend à la fois de l'affinité des cations avec la surface et de la concentration respective des cations. Cet équilibre de la réaction d'échange cationique est souvent illustré par des diagrammes qui représentent la concentration à l'équilibre de l'ion X à la surface (c_x), ou la fraction équivalente⁴ χ_x , en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre (c_x), ou fraction équivalente χ_x . La Fig. 46 représente la fraction équivalente de K^+ à la surface d'une montmorillonite en fonction de la fraction équivalente de K^+ dans la solution en compétition avec Ca^{2+} . On voit par exemple que lorsque cette fraction en solution est de 0.5, elle est de seulement 0.12 environ à la surface. Autrement dit, pour la même concentration équivalente (1 Ca^{2+} pour 2 K^+) en solution, il y

⁴ Par exemple, pour K^+ et Ca^{2+} , les fractions équivalentes sont :

$$\chi_{\text{K}^+} = m_{\text{K}^+} / (m_{\text{K}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}})$$

$$\chi_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} / (m_{\text{K}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}})$$

Où m représente la concentration (en mol par unité de surface) du cation à la surface.

a 7 fois plus d' *équivalent* Ca^{2+} que de K^+ adsorbés à la surface de l'argile. En résumé, lors d'une réaction d'échange, les cations multivalents sont favorisés par rapport aux cations monovalents.

Taille du cation et affinité pour la surface

La valence n'est pas le seul paramètre qui conditionne l'affinité des cations pour la surface : la taille du cation joue également un rôle prépondérant. La Fig. 47 représente les équilibres des réactions d'échange entre NH_4^+ et 4 cations monovalents de différentes tailles (Fig. 48) : Na^+ (0.095 nm), K^+ (0.133 nm), Rb^+ (0.148 nm), Cs^+ (0.169). Les cations les plus gros sont plus difficiles à échanger, ce qui montre leur plus grande affinité avec la surface.

Echange total

Il est plus difficile de transformer une argile-Ca par une argile-Na que l'inverse. Lorsque l'argile-Ca est mise en présence d'une solution de NaCl, il s'établit un équilibre et la totalité des ions Ca^{2+} n'est pas échangée, y compris pour une concentration relativement élevée de Na^+ . Mais, en renouvelant systématiquement la solution, après chaque équilibre, par une solution fraîche de NaCl, il est possible d'obtenir après plusieurs traitements une argile-Na et le même nombre « d'équivalents » de Na^+ fixés que celui de Ca^{2+} déplacés. Ce nombre, ramené à la masse de l'échantillon, correspond à la Capacité d'Echange Cationique. Elle s'exprime en $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ (= $\text{meq}/100\text{g}$).

Influence du pH

Les variations de pH modifient les réactions d'échanges cationiques au point de rendre complexe la mesure d'une CEC supposée fixe des argiles, ceci pour deux raisons contradictoires :

1. La première est que les argiles portent toutes, en plus de leurs charges permanentes, des charges variables. La notion de CEC est donc plus appropriée pour les argiles qui présentent la plus faible proportion de charges variables, comme par exemple les smectites, pour lesquelles les charges variables représentent entre 10 et 20% de la charge totale (Anderson and Sposito, 1991). Pour les kaolinites, cette proportion est considérablement accrue, certains auteurs considérant aujourd'hui que leur proportion de charges permanentes est négligeable par rapport à leur charge variable (Robert, 1996 - Fig. 56). La logique voudrait donc qu'une mesure de CEC fixe se fasse en milieu acide, lorsque les charges variables sont positives.
2. La deuxième raison tient au fait qu'en milieu acide, les argiles sont partiellement dissoutes et libèrent dans la solution des cations multivalents, tels que Al^{3+} . Ces cations présentent une très grande affinité avec la surface et sont très difficiles à déplacer, d'autant plus qu'ils peuvent former des oligomères et des polymères d'hydroxydes métalliques capables de s'adsorber très fortement au niveau des charges négatives. La CEC mesurée est alors plus faible que la charge négative de l'argile.

Il n'existe donc pas de pH permettant de mesurer une CEC fixe des argiles représentant la quantité de charges permanentes. Grim (1968) propose de déterminer la CEC à pH 7, estimant que seuls les sites permanents participent à la réaction d'échange. Amacher et al. (1990) proposent de déterminer la CEC dans différentes conditions afin de déterminer le nombre de cations échangeables au niveau des sites variables.

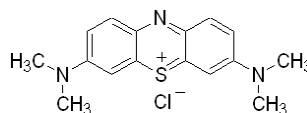


Fig. 49 – Bleu de méthylène.

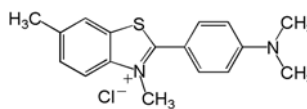


Fig. 50 – Thioflavine.

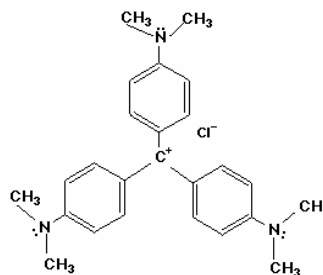


Fig. 51 – Cristal violet.

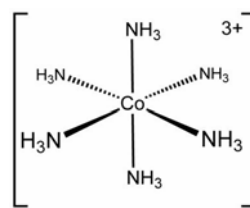


Fig. 52 – Cobaltihexamine.

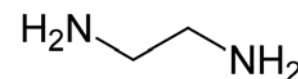


Fig. 53 – Ethylènediamine.

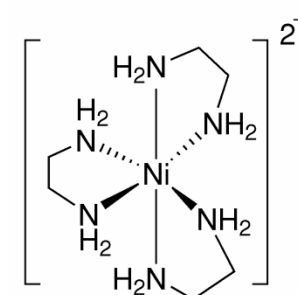


Fig. 54 – Complexe d'éthylènediamine de nickel.

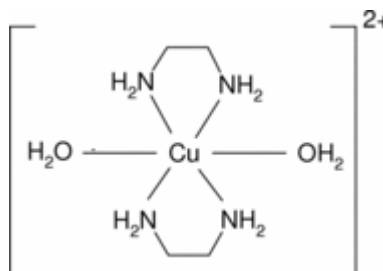


Fig. 55 – Complexe d'éthylènediamine de cuivre.

Argiles	Surface (m ² /g)	Nature	Capacité d'échange (Cmole+/Kg)	Nature de la charge
Kaolinite	5 à 20	externe	1 à 20	variable
Illite	100 à 200	externe + interne	10 à 40	fixe
Vermiculites	800	externe + interne	120 à 200	fixe
Smectites	800	externe + interne	90 à 120	fixe
Chlorites minéraux fibreux	20 100	externe + interne (canaux)	20 10 à 30	variable ?
Composés associés				
Allophane	400 à 900	externe?	135 à 150	variable
Imogolite	1 000		20 à 50	variable
Ferrihydrite	200 à 350	externe		variable

Fig. 56 – Surfaces spécifiques et capacités d'échange cationique de minéraux argileux trouvés dans les sols. D'après Robert, 1996.

Choix du cation échangeur

Il existe de nombreuses méthodes différentes pour mesurer la CEC, qui se différencient notamment par le type de cation échangeur utilisé.

Ammonium, cations alcalins et alcalino-terreux

Certains de ces cations n'ont pas d'affinité particulière pour la surface des argiles : ammonium (NH⁴⁺), cations alcalins et alcalino-terreux (Cs⁺ - Schroth et Sposito, 1997 - Ba²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ et Sr²⁺). Les techniques sont alors laborieuses et prennent beaucoup de temps car plusieurs cycles d'immersion et de rinçage sont nécessaires pour assurer un échange total. D'autre part, lorsque la quantité de cations adsorbés ou désorbés est déduite de l'analyse de la solution, le volume total de la solution de rinçage doit être collecté et analysé.

Cations organiques

Les techniques les plus efficaces sont celles impliquant des cations qui ont une très grande affinité avec la surface et qui permettent de réaliser un échange total en un seul bain. Les cations organiques (Margulies et al., 1988) sont par exemple préférentiellement échangés par rapport aux cations inorganiques : bleu de méthylène (Fig. 49), thioflavine (Fig. 50), cristal violet (Fig. 51). Le tableau de la Fig. 58 donne les coefficients de liaisons des cations compilés par Bergaya et al. (2006). Les énergies de liaisons sont beaucoup plus importantes pour le bleu de méthylène et la thioflavine. Le bleu de méthylène a été largement utilisé pour déterminer la CEC (Hang et Brindley, 1970). Cependant cette molécule présente certains désavantages. Sa surface est de 1,32 nm². Pour les argiles fortement chargées, la surface entre les charges peut être inférieure à la surface occupée par la molécule de BM. Inversement certains auteurs ont montré que les argiles adsorbent BM en excès par rapport à la CEC.

Complexes organo-métalliques

Les cations organo-métalliques peuvent également déplacer très efficacement toutes sortes de cations des sites d'échanges, y compris les plus fortement liés à la surface, tels que les métaux lourds. Ils ont l'avantage d'être plus petits que les cations organiques : ils ne peuvent pas recouvrir plusieurs sites d'échange à la fois. La réaction d'échange est totale et ne nécessite qu'un seul bain. Les complexes utilisés sont le cobalthexamine [Co(NH₃)₆]³⁺ (Fig. 52), dans lequel six ligands NH₃ entourent un ion cobalt, les complexes d'éthylènediamine (Fig. 53) de nickel (Fig. 54) ou de cuivre (Fig. 55), dans lesquels 2 ou 3 ligands éthylènediamine entourent le cation métallique.

Minéral	Cations	Anions
Kaolinite	3 à 5	7 à 20
Halloysite	5 à 10	
Montmorillonite	80 à 150	23 à 30
Hectorite	44	
Attapulgite	20	
Illite	10 à 40	
Vermiculite	100 à 150	4
Chlorite	10 à 40	
Sépiolite	20 à 30	

Fig. 57 – Capacité d'échange cationiques (en cmole+/kg) et anioniques (en cmol-/kg) de minéraux argileux. D'après Rautureau et al. (1989).

Fig. 58 – Coefficient de liaison de différents cations sur la montmorillonite. D'après Bergaya et al. (2006).

Table 12.10.1. Binding coefficients for different cations on montmorillonite (in M⁻¹)

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Cd ²⁺	MB ⁺	TFT ⁺
0.6*	1*	2*	200*	2†	4-40†	5*	10‡	10 ^{8§}	10 ^{9§}

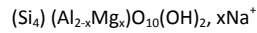
MB⁺ = methylene blue; TFT⁺ = thioflavin.
 *Nir et al. (1986).
 †Rytwo et al. (1996).
 ‡Hirsch et al. (1989).
 §Margulies et al. (1988).

Capacité d'Echange Cationique théorique

La CEC théorique représente la quantité de charges permanentes par unité de masse d'argile. Il est donc possible de déduire cette CEC théorique à partir de la formule structurale des argiles.

Montmorillonite

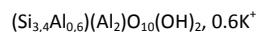
Par exemple, la formule structurale d'une montmorillonite-Na est :



x représentant le nombre de substitutions et variant de 0,2 pour les montmorillonites de basse charge à 0,6 pour les montmorillonites de forte charge. D'après cette formule, pour une montmorillonite-Na de basse charge ($x = 0,2$), la masse molaire est de 364 g. Il y a donc 0,2 mol de charges positives pour 364 g d'argile, soit une CEC théorique de 55 cmol(+)/kg. Pour les montmorillonites de forte charge ($x = 0,6$), la CEC théorique est de 161 cmol(+)/kg. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs moyennes de la littérature données dans les tableaux de la Fig. 56 et Fig. 57. Thomas et al. (1999) ont comparé les valeurs théoriques et expérimentales pour des montmorillonites dont la charge a été artificiellement modifiée de 0 à 2. La Fig. 59 montre que le calcul théorique s'accorde bien avec la détermination expérimentale de la CEC.

Illite

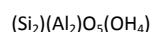
Le même calcul peut être effectuée pour une illite de formule :



Ce qui donne une CEC théorique de 157 cmol(+)/kg. Cette valeur est très éloignée des CEC expérimentales. Cela est dû au fait que les illites se présentent sous la forme de plaquettes d'environ 6 à 10 feuillets empilés entre lesquels l'eau ne peut pas pénétrer. Les cations K^+ situés entre ces feuillets ne peuvent pas être échangés. Pour un empilement de 6 feuillets, la CEC théorique est donc de $157/6 = 26$ cmol(+)/g. Pour 10 feuillets, la CEC théorique est de 16 cmol(+)/g. Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs expérimentales (Fig. 56 et Fig. 57), ce qui signifie que le nombre de feuillets choisi pour effectuer le calcul correspond bien à celui des plaquettes d'illite dans la nature.

Kaolinite

La formule structurale de la kaolinite est :



La charge du feuillet est nulle, la CEC théorique est donc nulle : ce résultat ne s'accorde pas avec les valeurs expérimentales. La CEC de la kaolinite est même très importante en comparaison de sa surface spécifique. Le rapport entre la CEC et la surface spécifique donne la densité de charge surfacique négative moyenne : en prenant la plus petite valeur de CEC reportée dans la littérature et la plus grande surface spécifique, on constate (tableau de la Fig. 60) que la densité de charge surfacique négative de la kaolinite est au moins du même ordre de grandeur voire supérieure à celle de la smectite et de l'illite : les kaolinites sont donc loin d'être des particules neutres. La Fig. 61 montre d'ailleurs que le rapport entre la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de kaolinites, illites, smectites et minéraux interstratifiés est globalement équivalent.

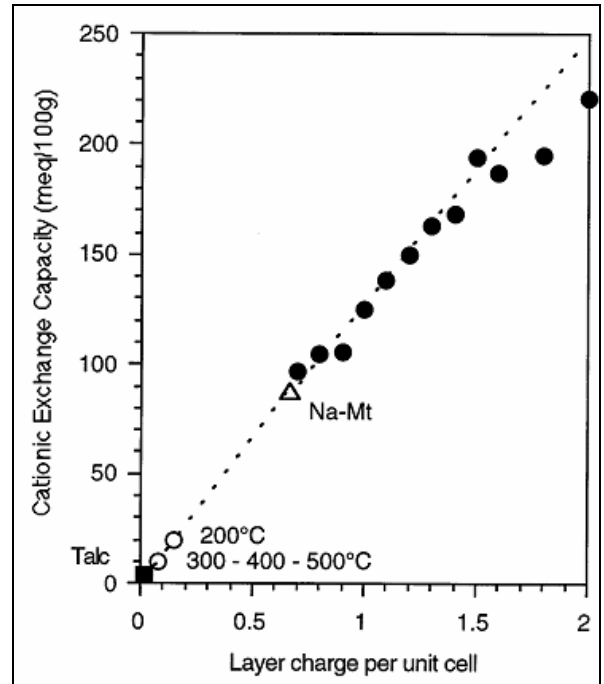


Fig. 59 – Evolution de la CEC mesurée expérimentalement en fonction de la charge du feuillet pour différentes montmorillonites dont la charge a été artificiellement modifiée de 0 à 2. D'après Thomas et al. (1999).

	CEC (cmol(+)/kg)	Surface (m2/g)	charge par demi-maille
kaolinite	3	20	0,42
montmorillonite	100	800	0,35
illite	25	150	0,47

Fig. 60 – Charges de surface déduites du rapport entre les CEC expérimentales et les surfaces spécifiques relevées dans la littérature pour la kaolinite, la montmorillonite et l'illite. Cette charge représente la charge moyenne de la plaquette déduite de valeurs expérimentales et non la charge théorique du feuillet déduite de la formule chimique.

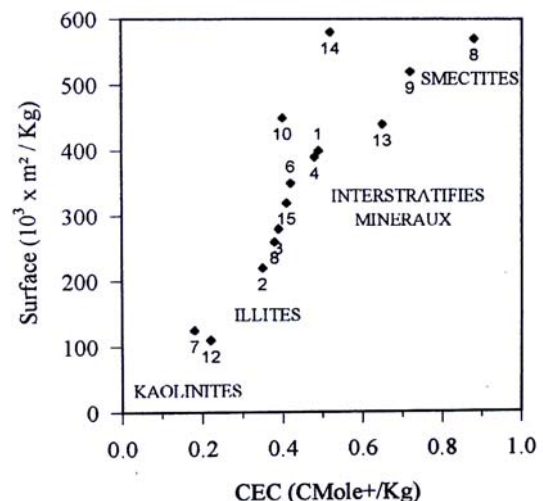


Fig. 61 – Relation entre la Capacité d'Echange Cationique et la surface spécifique des principaux minéraux argileux. D'après Robert, 1996

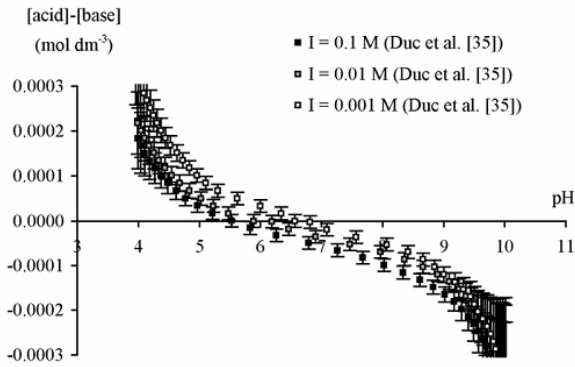


Fig. 62 – Courbes de titrage protométrique sur une montmorillonite-Na mettant en évidence l'absence de Point d'Effet de Sel Nul : les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un éventuel Point de Charge Nulle. D'après Bourg et al. (2007) issu des résultats de Duc et al. (2005b).

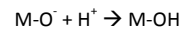
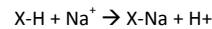
Proton et charge hétérogène des argiles

Présence simultanée de charges variables et permanentes

La Capacité d'Echange Cationique est donc une notion ambiguë. Idéalement fixe, elle varie en fonction de nombreux paramètres et les résultats de la littérature sont relativement dispersés. Ceci est en grande partie lié au fait que les argiles sont des particules à charges hétérogènes, qui contiennent à la fois des charges variables et des charges permanentes. Pour cette raison, les propriétés de surface des argiles restent encore aujourd'hui mal comprises par rapport à celles des oxydes, car il est difficile de faire la part des choses entre l'influence des charges permanentes et celle des charges variables. Depuis peu, de nombreuses études s'intéressent aux propriétés acido-basiques des argiles liées à la présence de charges variables sur les bords des plaquettes et tentent d'appliquer les méthodes développées pour les oxydes aux argiles. Mais le problème est épineux.

Absence de Point de Charge Nulle et Point d'Effet de Sel Nul

De la même manière que les charges variables perturbent la mesure de la CEC, les charges permanentes perturbent les tracés des courbes de titrages potentiométriques (Fig. 62). Généralement les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un Point de Charge Nulle similaire à celui des oxydes. L'absence de Point d'Effet de Sel Nul s'explique de la manière suivante. Lorsque des particules d'argiles sont immergées dans une solution acide à un pH donné, une augmentation de la concentration en sel conduit à la fois à une adsorption de protons sur les sites à charges variables (influence des ions Cl^-) et à une désorption de protons sur les sites de charges permanentes (concurrence des ions Na^+). Ces deux réactions simultanées peuvent s'écrire :



Dans un sens, l'ajout de sel augmente le pH de la solution en raison de la réaction d'échange du sodium Na sur les sites à charges permanentes, mais de l'autre il diminue le pH sous l'action du chlorure Cl sur les sites à charges variables. Les charges permanentes étant les plus nombreuses, le pH de la suspension diminue sous l'effet prépondérant de la désorption de protons des charges permanentes. Au pH inconnu où les charges variables des bords s'annulent, l'effet de sel est nul sur l'adsorption de protons sur les charges variables mais il augmente la désorption de protons sur les charges négatives : le Point d'Effet de Sel Nul n'existe pas et il est impossible de déterminer un Point de Charge Nulle.

Le Point de Charge Nette Nulle du Proton : une notion ambiguë

Il est utile de rappeler ici que pour les oxydes, la situation est beaucoup plus simple. Le PCN correspond au PESN et est identifié par l'intersection des courbes de titrages. Le PIE, identifié comme le pH où la mobilité électrophorétique est nulle, est égal au PCN : les trois points sont confondus. La présence de charges permanentes sur les argiles a conduit les chercheurs à définir un nouveau point pour les argiles : le Point de Charge Nette Nulle du Proton (PZNPC : Point of Zero Net Proton Charge – Sposito, 1992 ; Schroth et Sposito, 1997). Il est sensé représenter le pH où la charge liée à l'adsorption et la désorption de protons est nulle. Ce point est défini comme l'intersection des courbes de titrage avec l'abscisse (Duc et al 2005a - Fig. 63).

Table 2

Definitions of the surface charges of clays and relevant characteristic points determined from potentiometric titrations or electrokinetic measurements

Acronym	Name	Definition
-	Proton charge	Surface charge developed by protonation-deprotonation of surface groups
-	Lattice charge	Charge originating from lattice substitutions by lower-charge metals, and giving rise to the cation exchange capacity
PZNPC	Point of zero net proton charge	Intersection between raw titration curve for the blank and for the suspension
PZSE	Point of zero salt effect	Intersection between charge curves at different electrolyte concentrations
PZC	Point of zero charge	Common intersection point where both PZNPC and PZSE coincide
IEP	Isoelectric point	pH of zero ζ potential on electrokinetic curves

Fig. 63 – Définitions des charges de surface des argiles et de points caractéristiques déterminés par titrages potentiométriques ou mesures électrocinétiques. D'après Duc et al 2005a.

Cette notion est particulièrement floue et ambiguë (Bourg et al., 2007):

1. Il serait plus utile de définir un Point de Charge Variable Nulle, où Point de Charge Nulle des bords, correspondant au pH où les sites à charges variables des bords portent une charge nulle. Le *Point of Zero Net Proton Charge* correspond au pH où l'adsorption d'hydroxydes par les charges variables est égal à l'adsorption de protons par les charges permanentes. Ces deux phénomènes d'adsorption varient avec la force ionique : il ne peut donc exister un PZNPC fixe.
2. L'abscisse des courbes de titrage est normalement déterminée par leur propre intersection (le Point d'Effet de Sel Nul), comme cela a été expliqué précédemment pour les oxydes. Le PZNPC ne peut donc pas exister pour les argiles puisque l'abscisse qui le définit n'existe pas. Les chercheurs définissent cette abscisse en comparant l'évolution du pH de la suspension argileuse avec l'évolution du pH d'une solution identique ne contenant pas les particules argileuses, ce qui est selon Bourg et al., 2007 une interprétation erronée du concept initialement introduit par Sposito (1992). L'abscisse correspond au pH 7 de cette solution. Cette définition est dangereuse car l'argile, juste avant d'être plongée dans la solution, possède une quantité inconnue de protons ou d'hydroxydes adsorbés à sa surface, qui dépend de son histoire.

Pour une même argile, la position de l'abscisse change donc avec l'histoire de cette argile. D'autre part, le PZNPC change avec la concentration en électrolytes. Il en résulte des valeurs du PZNPC complètement dispersées (Fig. 64), à l'image de l'ambiguïté de cette notion.

Le Point de Charge Nulle des bords : l'énigme à résoudre

Pour une meilleure compréhension des propriétés acido-basiques des argiles, et de leurs propriétés colloïdales en général, l'enjeu important est de déterminer le pH où la charge variable s'annule. Dans le cas des argiles 2:1, ce point est appelé le PCN_{bord} (PZC_{edge}) ou PIE_{bord} , les charges variables étant généralement situées sur les bords. C'est à ce pH que devrait être effectuée la mesure de la CEC, pour être sûr qu'aucune réaction d'échange cationique sur les sites de charges variables n'interfère avec la mesure. Pour cela, il faudrait être capable, à un pH et une force ionique donnés, de faire la part des choses entre la quantité de protons adsorbés et désorbés par les charges variables et la quantité de protons adsorbés et désorbés par les charges permanentes. Ces questions ne sont pas résolues aujourd'hui, comme en témoigne la dispersion des valeurs de PCN_{bord} données par la littérature, issues de différentes tentatives de modélisation (voir la compilation des données de la littérature réalisée par Bourg et al., 2007). Il semble en particulier que la méthode par titrage potentiométrique, qui fonctionne parfaitement pour les oxydes, ne soit pas adaptée pour les argiles.

D'autres méthodes ont été décrites dans le cas des oxydes, en particulier celle de Tewari et Campbell (1976) (Fig. 38) consistant à observer l'évolution du pH au cours du temps pour des solutions de différentes acidités après qu'une quantité arbitraire d'oxyde ait été ajoutée à la suspension. Une expérience de ce type a été réalisée par Alkan et al. (2005), sans l'objectif affiché par les auteurs de déterminer le PCN_{bord} des argiles. Le résultat est représenté sur la Fig. 65. Il n'est pas sûr que le pH 8, vers lequel les suspensions semblent se stabiliser, soit le PCN_{bord} . Mais la réflexion mériterait d'être approfondie.

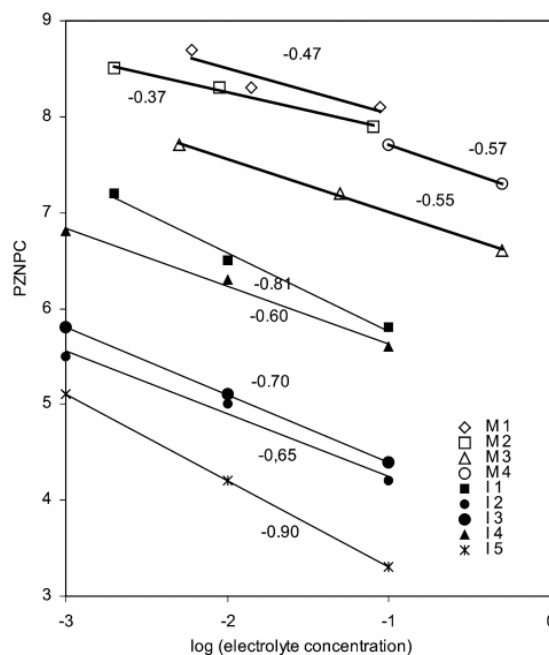


Fig. 64 – Valeurs de PZNPC relevées dans la littérature déterminées par titrage potentiométrique sur des montmorillonites et des illites. D'après Duc et al. (2005a).

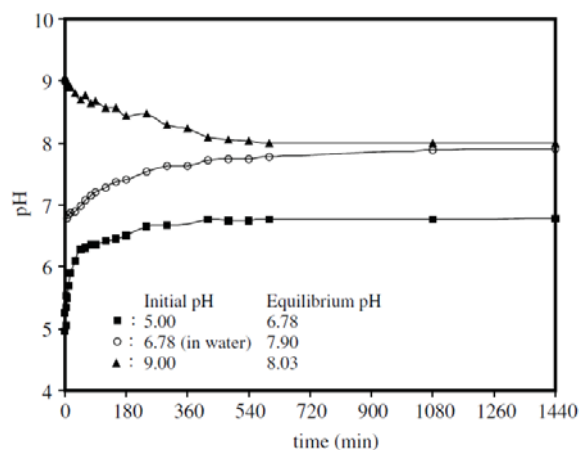


Fig. 65 – Evolution du pH avec le temps pour 3 suspensions de kaolinite préparée à 3 pH initiaux différents. D'après Alkan et al. (2005).

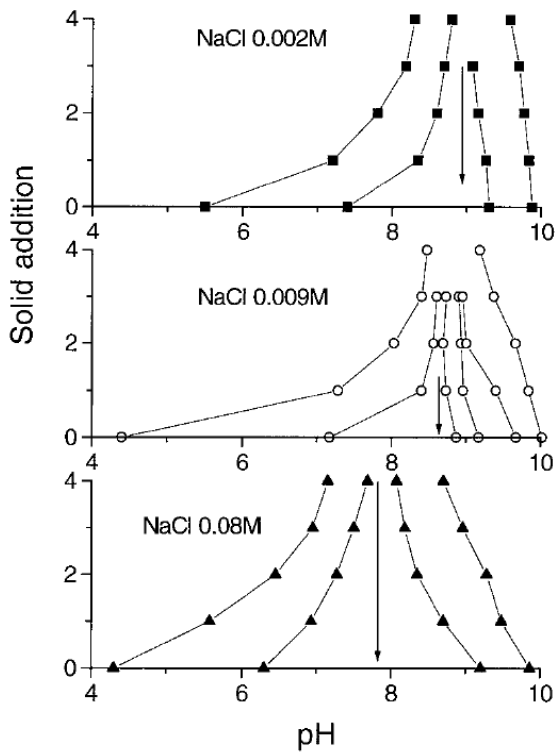


Fig. 66 – Courbes de titrages massiques obtenues pour différentes concentrations en sel (NaCl). Chaque ajout de particules solides correspond à 0,3 g de montmorillonite-Na. D'après Avena et De Pauli (1998).

Une telle expérience a été réalisée par Avena et De Pauli (1998), en appliquant la méthode de titrage massique (Fig. 39) de Noh et Schwarz (1989) à des montmorillonites sodiques (Fig. 66). Les courbes convergent bien à un pH qui pourrait s'apparenter à un PCN_{bord} . Malheureusement, si l'expérience est réalisée pour des concentrations en sel supérieures, le pH vers lequel les courbes convergent est décalé vers le bas. Le mystère reste donc entier.

2. Constituants du liant argileux

Au siècle précédent, les utilisateurs des argiles, en particulier les agronomes, ont pris conscience que ce qui était considéré comme « argile » était constitué par des substances diverses sous forme de particules de très petites tailles. Les techniciens ont pu constater que les propriétés de plasticité et d'adsorption de leurs matériaux étaient en relation avec la présence de particules fines ; la taille de 2 μm a été fixée par les agronomes comme limite supérieure de la fraction argileuse. En donnant cette spécification, on englobait des minéraux de natures très différentes.

L'argile (ou plutôt les argiles, car il en existe plusieurs sortes) n'est pas le seul colloïde minéral du sol. Elle est souvent mélangée à des débris de quartz très fins (1 à 2 μm), de la silice plus ou moins hydratée, des oxydes de fer et d'alumine, des cristaux de calcaire très fins. L'ensemble constitue les colloïdes minéraux que l'analyse granulométrique classe dans la fraction argile (moins de 2 μm). On les appelle aussi parfois le « complexe d'altération ». On retiendra deux définitions de l'argile. L'une granulométrique : ce sont des particules de taille inférieure à 2 micromètres. L'autre minéralogique : ce sont des silicates phylliteux. En d'autres termes, ce sont des microcristaux qui ont l'aspect de feuilles. D'une variété à l'autre, la structure cristalline est différente, et la présence en faible ou grande quantité de défauts conduit à des densités de charge surfacique très différentes selon le type d'argile considéré. Ces feuillets vont alors se structurer dans l'espace de manières très diverses, et adopter différents comportements en fonction de l'état de dispersion ou d'agrégation des feuillets.

Plus de 16 variétés minéralogiques d'argiles et d'oxydes sont citées par les spécialistes de la science du sol. L'objectif ici n'est pas de décrire de manière exhaustive tous ces colloïdes mais plutôt d'illustrer la différence, déjà introduite dans le chapitre précédent, entre les particules à charges permanentes et les particules à charges variables, à travers les cas de 3 variétés d'argiles (kaolinite, illite et smectite) et de 5 oxydes de fer (goethite, hématite, ferrihydrite, lépidocrocite, fougérite). Il s'agit aussi de donner quelques éléments de pédologie permettant d'illustrer la manière dont la classification des sols peut aider à prévoir quelles variétés minéralogiques sont présentes dans un sol donné.

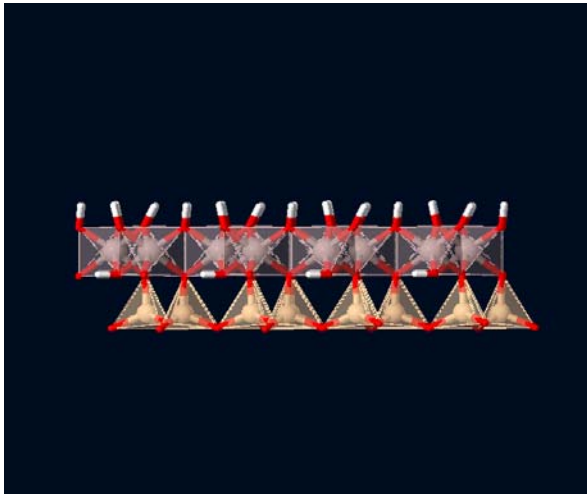


Fig. 1 – Le feuillet de kaolinite est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>.

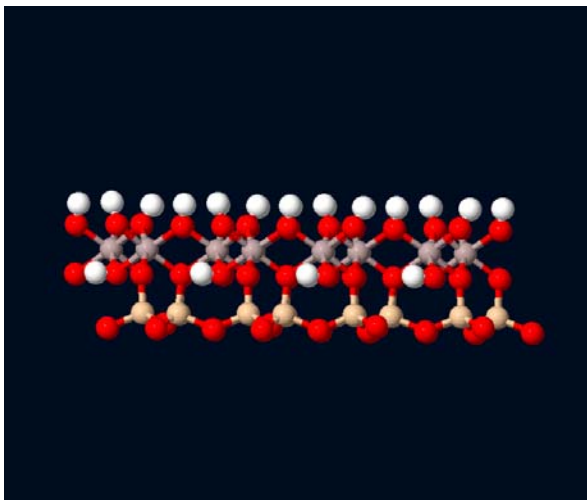


Fig. 2 – Les tétraèdres sont remplis de silicium Si^{4+} (jaune pâle) et les octaèdres d'aluminium Al^{3+} (gris). La face octaédrique est constituée d'un tapis d'hydroxyles, tandis que la face tétraédrique est constituée d'un tapis d'oxygène. <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>.

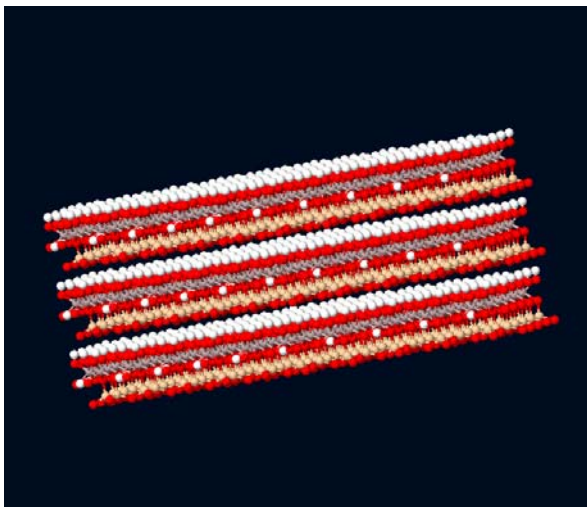


Fig. 3 – Les plaquettes de kaolinite sont constituées de l'empilement de plusieurs dizaines de feuillets. Entre les feuillets, un tapis d'oxygène fait face à un tapis d'hydroxyle, qui forment des liaisons hydrogène. <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>.

2.1. Argiles

Kaolinite

L'étymologie du mot kaolin provient du chinois *Gaoiling*, du nom d'une carrière située dans la province de Jiangxi, en Chine, où la porcelaine chinoise a été inventée. Outre son utilisation dans la fabrication de la porcelaine, la kaolinite est une argile blanche utilisée comme charge minérale dans la fabrication du papier.

Structure cristallographique

La kaolinite est formée de feuillets de type 1 : 1, résultant de l'association d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique (Fig. 1). Il n'y a pas de substitution dans les couches et le feuillet ainsi formé est électriquement neutre. Les tétraèdres sont remplis de silicium Si^{4+} et les octaèdres d'aluminium Al^{3+} . La couche octaédrique, appelée parfois couche gibbsitique, présente une surface hydroxyles vers l'extérieur (Fig. 2). Cette face octaédrique possède donc des propriétés de surface différente de la couche tétraédrique, appelée parfois couche basale, dont la surface externe est constituée d'oxygènes. Les feuillets s'empilent de manière régulière et sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes et des forces de Van der Waals (Fig. 3). La distance entre deux feuillets est de 7 Å et il n'y a pas d'espèces interfoliaires. L'empilement des feuillets conduit à la formation de cristaux à forme plaquettaire dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres pour des dimensions latérales de l'ordre du micron.

Occurrence dans la nature

La kaolinite est une argile présente à la fois dans les régions tempérées et tropicales humides. Elle est le minéral argileux type des sols tropicaux rouges et jaunes où elle est associée à l'hématite et la goéthite, oxydes de fer qui colorent ces sols. Le schéma de Millot (1979) illustre la prédominance de la kaolinite dans les zones tropicales humides et équatoriales (Fig. 4). Dans ce qui suit, la formation des sols tropicaux est décrite de manière détaillée, car d'autres colloïdes minéraux, décrits par la suite, sont présents dans ces formations en association avec la kaolinite : la goéthite (p°X), l'hématite (p°X) et la gibbsite (p°X).

Sols tropicaux

Des sols très anciens et très altérés

Dans les régions froides et tempérées, aux périodes de refroidissement, les glaciers ont raboté les sols d'autrefois, mettant la roche à nue. Leur retrait a permis la formation de nouveaux sols qui ne comptent pas plus de quelques dizaines de milliers d'années. Les régions tropicales n'ont pas connus les glaciers. Les sols rouges ou jaunes qui s'y trouvent sont beaucoup plus anciens. Leur âge se compte en dizaines de millions d'années (Fig. 5). Les processus d'altération géochimique sont beaucoup plus avancés pour ces sols, à tels points que le qualificatif d'« altérites » est souvent employé pour les désigner. Leurs profondeurs¹, leurs couleurs ocres et leurs compositions sont le reflet de leur ancienneté.

Etendue à travers le monde

Ces sols ont longtemps été désignés par le mot *latérite*, terme introduit par Buchanan en 1807. Selon Tardy (1993), le tiers de la surface des terres émergées est recouverte de latérites (Fig. 6) et la moitié de l'humanité vit sur les latérites : le milieu latéritique occupe dans le monde une place socio-économique considérable. Malheureusement, le terme de latérite, donné initialement à un matériau précis, a vu son sens s'élargir jusqu'à être synonyme de sol tropical dans l'expression *sol latéritique*. Il en a résulté la diffusion de l'idée fautive selon laquelle tous les sols de ces régions ont tendance à une induration rapide du fait de l'homme. Le mot latérite a donc été abandonné au profit de plusieurs autres. Sur la

¹ Ces sols ont des épaisseurs de plusieurs dizaines de mètres contre quelques dizaines de centimètres dans les zones tempérées.

carte de la répartition mondiale des sols de la FAO² (Fig. 37 p.115), ces sols sont (par ordre d'importance) : les acrisols (10 millions de km²), les ferralsols (7,5 millions de km²), les nitosols (2 millions de km²), les plinthosols³.

Evacuation des bases et de la silice

La formation des acrisols et ferralsols résulte de l'altération prolongée d'une roche en climat tropical et humide. Les minéraux constitutifs de cette roche sont dissous par les eaux de pluie et évacués par drainage pendant plusieurs millions d'années. Les substances minérales les plus solubles sont évacuées en premier. Le sol est le résidu de la fonte géochimique de la roche sous-jacente. En d'autres termes, le sol et les constituants qui le composent représentent ce qu'il reste après que les matières dissoutes aient été évacuées. Les bases (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) sont plus rapidement évacuées, ce qui conduit à une acidité importante du sol (pH 4-5 environ). De même, la silice est plus soluble que les oxydes de fer et d'aluminium. Elle est également évacuée de manière préférentielle. Les structures cristallines de l'illite, argile la plus répandue des sols des climats tempérés, et de la kaolinite, argile la plus représentative des sols tropicaux, illustrent cette évolution (Fig. 7). Par une succession de transformations complexes comprenant des phases de dissolution et reprécipitation, une illite soumise à un long processus d'altération chimique perd ces cations interfoliaires (K⁺, et en moindre mesure Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺) et chacun de ces feuillet de type 2:1 perd une couche de tétraèdres de silice pour présenter une structure similaire à la kaolinite : pas de cations interfoliaires, feuillet de type 1:1.

Une composition chimique simple

Cette fonte géochimique aboutit à une simplification de la composition chimique de ces sols qui contraste avec la complexité de leur structuration en horizons très différenciés. 5 atomes seulement (Fe, Al, Si, O, H) composent les 5 minéraux majoritaires :

- quartz - SiO₂
- kaolinite - Al₂Si₂O₅(OH)₄
- gibbsite - Al(OH)₃
- goethite - FeO(OH)
- hématite - Fe₂O₃

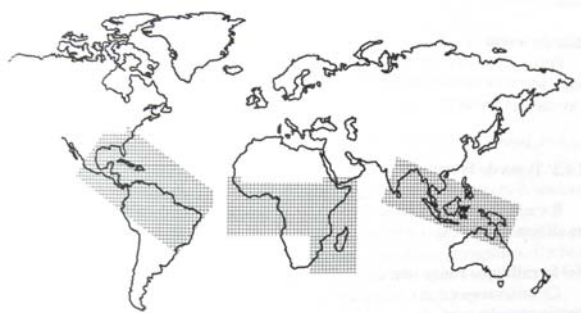


Fig. 6 – Zones recouvertes par des latérites. D'après Tardy (1993).

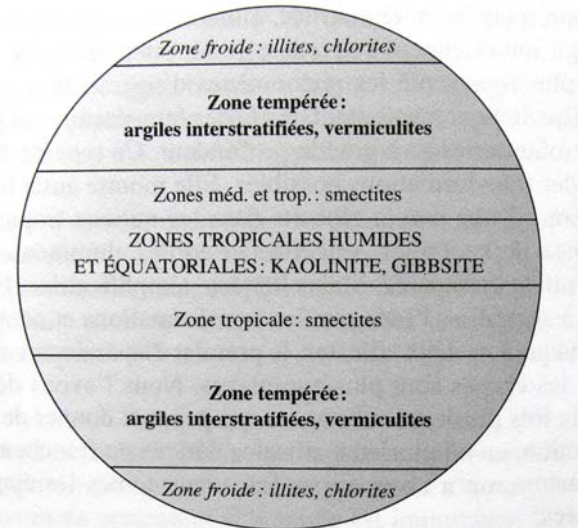


Fig. 4 – Organisation des argiles au niveau du globe d'après Millot (1979). Lorsque l'altération est presque nulle, les argiles des sols sont directement héritées des substrats rocheux : illites et chlorites dominant. En zone tempérée, les argiles dérivent de la roche par légère transformation. En zone méditerranéenne s'observent les argiles riches en silice : les smectites. Au contraire, dans la zone intertropicale, la désilification est importante. On obtient de la kaolinite et souvent de la gibbsite.

Durée en années	Degré de développement	Exemples
1000	Pas de différenciation visible des composés minéraux peu mobiles (Fe, Si, Al)	Sols alluviaux, et colluviaux
3000 – 5000	Sol évolué à différenciation rapide	Podzol
50000 – 150000	Sol évolué à différenciation lente	Luvisol
300000 – 500000	Sols dégradés	Planosol
10 à 50 millions	Vieux résidus	Cuirasses ferrallitiques

Fig. 5 – Durée approximative nécessaire à l'obtention d'un sol appartenant au type indiqué. Les cuirasses ferrallitiques des zones tropicales humides sont entre 100 et 1000 fois plus anciennes que les sols des climats tempérés. D'après Legros (2007).

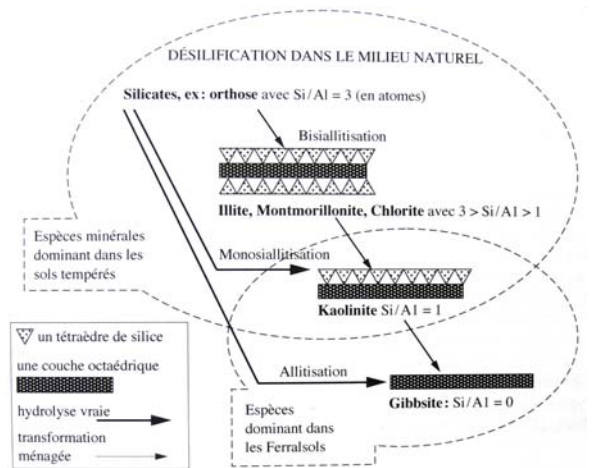


Fig. 7 – Désilification progressive de la silice des minéraux argileux en milieu humide et drainant. D'après Legros (2007).

² Food and Agriculture Organization

³ A titre de comparaison, la surface totale des terres émergées est de 149,4 millions de km²



Fig. 8 – L'horizon de surface des sols tropicaux se présente fréquemment sous la forme d'une cuirasse dure comme de la pierre. Ici, au Burkina-Faso, cette cuirasse épaisse de plusieurs mètres est taillée en blocs à même la roche pour servir de briques.



Fig. 9 – La cuirasse latéritique est utilisée comme granulats pour les pistes, comme ici au Mali.



Fig. 10 – Les agrégats de kaolinite et d'oxydes de fer peuvent prendre une structure de pseudo-sable, ici utilisés pour la confection de Blocs de Terre Comprimée, au Mali.

Cuirasse et induration

Les teneurs en fer et en aluminium sont particulièrement élevées, en raison de la très faible solubilité de ces oxydes. Près de la surface, les accumulations ferrugineuses sont telles qu'elles aboutissent parfois à la formation d'un horizon dur comme de la pierre : la cuirasse (Fig. 8 et Fig. 9). Les oxydes de fer jouent alors le rôle de matrice cimentaire pour les autres particules du sol. Les accumulations de fer ou d'aluminium peuvent prendre d'autres formes plus subtiles comme des concrétions⁴, des nodules⁵, des pédotubules⁶ ou des pseudo-sables. Ces derniers donnent parfois une superbe structure microgrenue aux horizons de surface (Fig. 10). Il s'agit de boulettes ayant entre 50 et 300 microns, composées de kaolinite et oxydes de fer englobant des grains de quartz. Le comportement est sableux, mais si l'on détruit ces agrégats en les malaxant longuement entre le pouce et l'index avec un peu d'eau, le matériel devient plastique et révèle une très forte teneur en argile. Ces pseudo-sables matérialisent les relations physico-chimiques particulières qui s'établissent entre fer et kaolinite.

Des sols à charges variables

La proportion d'oxydes de fer et d'aluminium est telle dans ces sols qu'ils présentent une chimie de surface très différente des sols des pays tempérés. Contrairement aux argiles, qui présentent essentiellement des charges de surface négatives indépendantes des conditions ambiantes, les oxydes de fer et hydroxydes d'aluminium possèdent une charge de surface variable avec le pH. En conditions acides, les surfaces de ces minéraux sont nettement chargées positivement. Ces sols constituent donc des systèmes mixtes, à charge hétérogène. La coexistence et les interactions de particules de charges opposées confèrent au sol des comportements différents de ceux observés dans les systèmes à charge homogène des régions tempérées. Dans certains sols à charge variable (ferralsols et acrisols par exemple), les surfaces des phyllosilicates sont plus ou moins recouvertes par des nanoparticules amorphes ou cristallisées d'oxydes de fer et d'aluminium de charge opposée. Ces revêtements présentent une grande surface réactive et aident la cimentation des particules plus larges les unes aux autres. A cause de ces interactions électrostatiques, des microagrégats stables et difficiles à disperser sont formés dans les sols à charge variable (Qafoku et al., 2004 ; Yu, 1997 ; Theng, 1980).

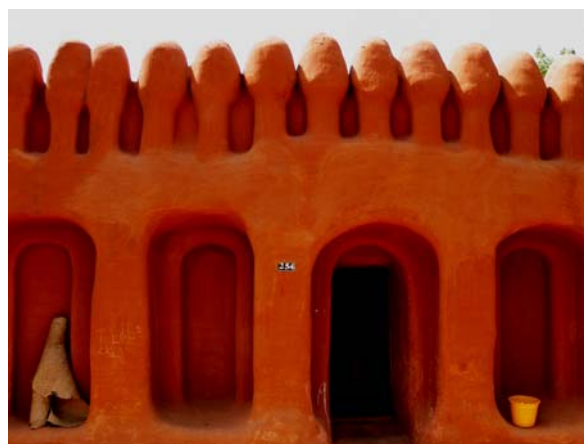


Fig. 11 – Ségou est une ville du Mali réputée pour ses enduits de terre rouge, dont la couleur est liée à la présence d'hématite, oxyde de fer rouge.

⁴ Accumulations locales indurées et de structure interne concentrique

⁵ Accumulations locales indurées mais sans organisation interne

⁶ Forme de tubes liée à un remplissage de trou de termites, racine, etc.

Profil type d'un ferralsol

Un ferralsol possède des horizons très bien différenciés (Tardy, 1993 ; Legros, 2007), bien que ceux-ci soient difficiles à observer en raison de leurs extraordinaires épaisseurs. Sur la Fig. 12, les profondeurs sont données à titre indicatif : le profil présente au total plusieurs dizaines de mètres.

A la base du profil, contre la roche mère, se trouve un horizon qualifié d'isaltérite : il correspond à la roche qui s'altère tout en gardant sa structure⁷. De loin, on pourrait croire que la roche est saine. De près, on s'aperçoit que le matériau perd sa cohésion : un couteau s'y enfonce. A l'appellation isaltérite, certains prêtèrent le terme saprolithe qui vient du grec *sapros* = pourri et *lithos* = pierre. Si la structure est conservée, les minéraux d'origine, eux, sont transformés : les feldspaths se transforment en kaolinite, les micas noirs donnent à la fois de la kaolinite et de la goéthite. En revanche, quartz et micas blancs sont conservés.

Au-dessus se trouve la lithomarge, aussi appelée saprolithe fine. Dans cet horizon, la structure originelle de la roche (lithostructure) est progressivement désorganisée pour laisser place à une structure caractéristique d'un sol (pédostructure). Les termites sont le principal moteur de cette transformation : elles creusent des galeries de plusieurs dizaines de mètres de profondeur, ingèrent des particules ayant jusqu'à 0,8 mm de diamètre, régurgitent et élaborent des boulettes qui sont leurs briques de construction. La Fig. 13 montre comment ces transformations interviennent. Les galeries sont rebouchées par des matériaux provenant de dessus, dans lesquels la kaolinite (blanc) et le fer (rouge, brun ou jaune) se séparent : la lithomarge est aussi qualifiée d'argiles bariolées (Fig. 14).

Au-dessus se trouvent trois horizons de plus en plus indurés, riches en fer et appauvris en kaolinite en allant vers la surface. Cette induration progressive est liée à la concentration en fer, liée à la disparition des autres éléments, en particulier la silice et en moindre mesure l'alumine. La kaolinite est détruite et les oxydes de fer se concentrent sous forme de goéthite, puis, plus haut, sous forme d'hématite. Au fur et à mesure que la concentration en fer progresse, des concrétions ferrugineuses se forment, de plus en plus nombreuses et de plus en plus grandes. Dans l'horizon tacheté, aussi appelé plinthite, des nodules ferrugineux se forment dans une matrice de quartz et de kaolinite : cet horizon est peu induré. Au-dessus, se trouve la carapace, un peu plus riche en fer et indurée, qui se brise à la main. Enfin, au-dessus, la cuirasse est l'aboutissement de cette concentration en fer et de la disparition simultanée de kaolinite : les nodules de fer laissent place à une concrétion massive dure comme de la pierre, appelée aussi pétroplinthite. Cette cuirasse se démantèle en surface sous la forme d'un horizon gravillonnaire.

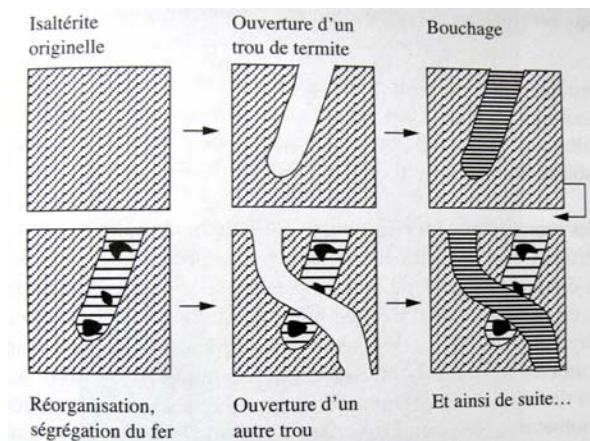


Fig. 13 – Rôle des termites dans l'évolution et l'organisation d'un ferralsol. D'après Legros (2007).

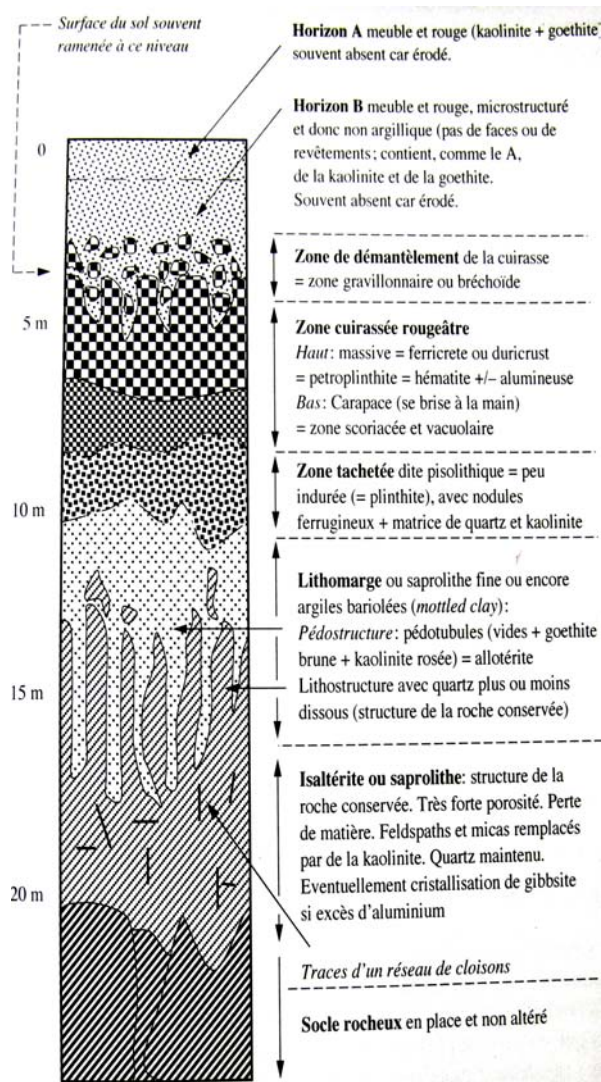


Fig. 12 – Profil type d'un ferralsol. D'après Legros (2007).



Fig. 14 – Les veines blanches dans un échantillon de ferralsol sont constituées de kaolinite, qui rebouche les galeries creusées par les termites.

⁷ Ceci justifie l'appellation « iso-volume-altérite » contractée en isaltérite



Fig. 15 – Carrière de Gargas, où l'ocre du Roussillon est encore en exploitation.

Photo : <http://tchorski.morkitu.org/4/4642.htm>



Fig. 16 – Colorado de Rustrel.

Photo : http://www.cartesfrance.fr/carte-france-ville/84103_Rustrel.html



Fig. 17 – Carrière de Gargas.

Photo : <http://tchorski.morkitu.org/4/4642.htm>

Au dessus de la cuirasse, un horizon meuble et rouge, riche en kaolinite et en goethite, est parfois présent. Les termites, qui vont chercher leurs matériaux de construction utiles à la confection des termitières sous la cuirasse, dans la lithomarge, sont peut-être à l'origine de cet horizon.

Ocres

Des sols tropicaux, riches en fer et en kaolinite, sont aussi présents en France : ce sont les ocres rouges et ocres jaunes de Provence. Ces paléosols ont été formés il y a 100 millions d'année, à une époque géologique où la Provence connaissait un climat tropical humide. L'altération de sédiments marins, émergés à la suite du rapprochement du bouclier africain, a donné naissance à des dépôts de 15 à 20 mètres d'épaisseur. Les paysages colorés des ocres de Roussillon (**Fig. 15** et **Fig. 17**) et du colorado provençal de Rustrel (**Fig. 16**) sont les exemples les plus spectaculaires, bien que l'on trouve des dépôts d'ocres à d'autres endroits comme dans la Nièvre. Les ocres rouges sont constituées d'un mélange d'hématite et de kaolinite tandis que les ocres jaunes sont un mélange de goethite et de kaolinite. Il y a un siècle, ces ocres faisaient l'objet d'une exploitation industrielle (**Fig. 18**) : les matières les plus fines étaient séparées par lavage et servaient de pigments, pour les façades notamment.

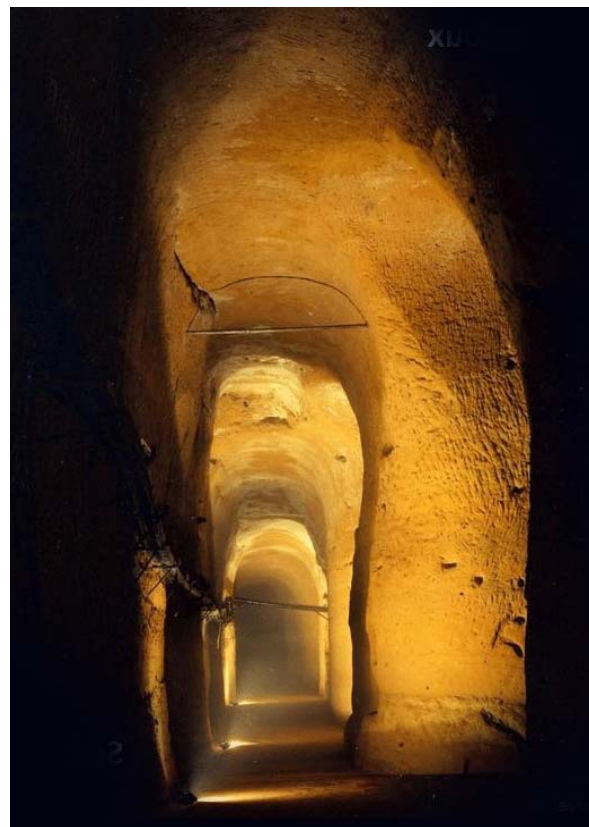


Fig. 18 – Anciennes mines de Bruoux

Photo : <http://www.mines-bruoux.com/>

Gisements de kaolin

Outre sa présence dans les sols des régions tropicales et tempérées, où elle est mélangée à d'autres minéraux, la kaolinite se trouve dans des gisements (Fig. 19) de kaolin presque purs (Fig. 20) où elle est exploitée pour l'industrie de la céramique et du papier. Le kaolin est la matière première utilisée dans la fabrication de la porcelaine, découverte et invention chinoise qui a eu lieu à Jingdezhen. Aujourd'hui, le premier pays producteur de kaolin reste les États-Unis d'Amérique. Des gisements importants existent aussi au Brésil, en Ukraine, en Chine, et en Grande-Bretagne, tout particulièrement dans les Cornouailles. En France, il existe des carrières de kaolin à Ploemeur (Morbihan), Berrien (Finistère), Échassières (Allier), Saint-Yrieix (Haute-Vienne), Larnage (Drôme) et Rochefort-Samson (Drôme).

Les gisements sont dits « primaires » lorsqu'ils proviennent de l'altération sur place de roches granitiques. Le kaolin, qui provient de l'altération des feldspaths, est alors mélangé à des paillettes de mica et des sables de quartz, directement hérités du granite. Les gisements « secondaires » résultent de l'entraînement de kaolin à partir de gisements primaires, et de sa redéposition. Ces dépôts se forment dans des poches plutôt qu'en vastes couches stratifiées et ils sont relativement exempts d'impuretés minérales comme le fer, d'où leur couleur blanche caractéristique.

Un gisement de kaolin primaire se forme lorsque l'érosion est plus lente que l'altération. Dans le cas contraire, l'érosion donne naissance à un chaos granitique. A Ploemeur (Thomas, P., 2006), le granite est complètement altéré sur une épaisseur d'au moins 100 mètres sous la surface actuelle (Fig. 21). Le gisement est un mélange de quartz, de muscovite et de quelques feldspaths résiduels dans une matrice argileuse faite de kaolin. Les exploitants de ces carrières sortent l'ensemble de la roche altérée, la concassent et la broient, ce qui est assez facile vu son degré d'altération, mélangent le broyat à de grandes quantités d'eau, et laissent décanter. Les fines particules de kaolin, les dernières à sédimenter, sont alors récupérées au sommet des bacs de décantation.



Fig. 20 – Blocs de kaolin après extraction et avant concassage. Photo : www.le-concasneur.com/broyeurs/moulin-de-broyage-de-kaolin



Fig. 21 – Carrière de kaolin de Ploemeur en Bretagne.

Fig. 19 – Mine de kaolinite dans l'oblast de Roussée en Bulgarie. Photo : Nikola Gruev, wikipédia.



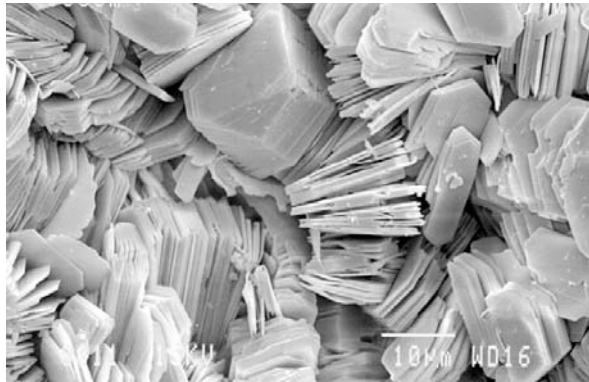


Fig. 22 – Kaolinites de tailles exceptionnellement élevées (dimensions latérales de l'ordre de 10 à 20 μm) cristallisées dans un grès. La forme en plaquette hexagonale. Les kaolinites des sols sont de 4 à 200 fois plus petites. Photo : Liewig.

Taille et morphologie des particules

Les kaolinites sont des particules planes (Fig. 22) dont le rapport entre les dimensions latérales et l'épaisseur est équivalent à celui d'une pièce de monnaie. Le rapport d'aspect (diamètre/épaisseur) des kaolinites est très faible par rapport aux autres argiles : Brady et al. (1996) mesurent un rapport d'aspect compris entre 2 et 10 pour des kaolinites de gisement, alors que celui des smectites peut dépasser 500 (Tombacz et Szekeres, 2004 ; 2006 ; Wan et Tokugana, 2002). Les plaquettes de kaolinite sont donc plus épaisses. Les bords représentent jusqu'à 20% de la surface totale, tandis qu'ils ne constituent qu'1% de la surface totale des smectites. Les propriétés rhéologiques des argiles étant en grande partie contrôlées par des assemblages de type bord-face, il semble que ce rapport d'aspect confère aux kaolinites une plus grande sensibilité de la viscosité apparente des dispersions aux variations de pH et de force ionique (cf. p.169). Les kaolinites de gisement, très bien cristallisées, ont souvent l'apparence de plaquettes hexagonales régulières, contrairement à leurs homologues des sols, qui adoptent une morphologie plus accidentée. L'extension latérale des plaquettes est de l'ordre du micron et leur épaisseur est de quelques dixièmes de microns. Le tableau de Ma et Eggleton (1999a) de la Fig. 24 relève des valeurs de la littérature allant de 0,4 à 1,5 microns pour les dimensions latérales et allant de 18 à 81 nm pour l'épaisseur. Brady et al. (1996) mesurent des épaisseurs comprises entre 40 et 70 nm, ce qui représente un empilement de 50 à 100 feuillets. Les kaolinites des sols, en particulier celles des zones tropicales, sont généralement plus petites et n'excèdent pas 0,1 micron (Fig. 23) tandis que les argiles de gisement peuvent atteindre plusieurs microns : les plus grandes sont donc environ 50 fois plus grandes que les plus petites. Des cristallites de très grande taille sont parfois présents dans les grès (Fig. 22). La taille jouant un rôle prépondérant sur toutes les autres propriétés (gonflement, capacité d'échange cationique, cohésion, etc.), il est délicat d'extrapoler le comportement d'une argile à partir de sa simple appartenance à une famille minéralogique. Par exemple, si les kaolinites sont connues dans nos régions pour produire des matériaux friables et qui résistent mal aux eaux de pluie, il est probable que des kaolinites de très petites tailles, comme celles qui se trouvent dans les zones tropicales, possèdent de très bonnes propriétés de cohésion. Des kaolinites de différentes formes et tailles peuvent coexister au sein d'un même horizon de sol. Dans les ferralsols (Tardy, 1993), des microcristaux de grande taille (5 microns) cohabitent avec des particules extrêmement fines (< 0,5 microns). Les premières, bien cristallisées, dérivent de l'altération des micas (10-50 microns) de la roche-mère et contiennent peu de défauts (substitution en fer inférieure à 1%). Les processus d'altération entraînent la dissolution d'une partie de ces particules de grande taille.

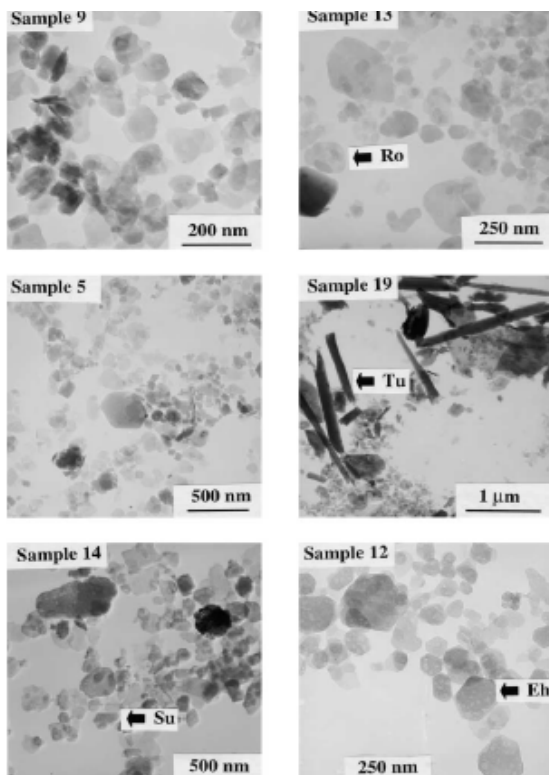


Fig. 23 – Kaolinites de très petites tailles, inférieures à 100 nm, observées dans des sols tropicaux au Brésil. D'après Melo et al. (2001).

Fig. 24 – Dimensions du cristal et capacité d'échange cationique expérimentale et théorique d'une série d'échantillons de kaolinite d'origines différentes. D'après Ma et Eggleton (1999a).

Table 3. Comparison of theoretical CEC with experimental CEC and the crystal size.

Sample no.	Clay fraction (nm)	Diameter: <i>l</i> (nm)	Thick-ness: <i>h</i> (nm)	CEC(e) <i>x</i> = 1	CEC(b) <i>y</i> = 1	CEC(s)	Theoretical CEC ¹ (mol Kg ⁻¹)	Experi-mental CEC (mol Kg ⁻¹)	CEC(e) <i>x</i> = 2	CEC(b) ² Calculated	CEC(b) ³ (%)
PONG7	<2000	1200	81	0.007	0.017	0.001	0.025	0.028	0.013	0.014	49
PONG7	500-1000	750	59	0.011	0.023	0.001	0.035	0.034	0.021	0.011	33
GV57	500-1000	750	18	0.011	0.077	0.003	0.090	0.100	0.021	0.076	76
ST	<2000	1000	38	0.008	0.036	0.001	0.046	0.046	0.016	0.029	62
NT	<2000	1000	36	0.008	0.038	0.002	0.048	0.050	0.016	0.032	65
PF	<2000	1000	41	0.008	0.034	0.001	0.043	0.052	0.016	0.035	67
C1175	1000-2000	1500	32	0.005	0.043	0.002	0.050	0.054	0.011	0.042	77
C1175	500-1000	750	35	0.011	0.039	0.002	0.052	0.056	0.021	0.033	59
C1875	1000-2000	1500	54	0.005	0.026	0.001	0.032	0.038	0.011	0.026	69
C1875	500-1000	750	44	0.011	0.031	0.001	0.043	0.044	0.021	0.021	49
C1875	200-500	400	39	0.020	0.035	0.001	0.057	0.050	0.040	0.009	17
C1925	1000-2000	1500	54	0.005	0.026	0.001	0.032	0.038	0.011	0.026	69
C1925	500-1000	750	42	0.011	0.033	0.001	0.045	0.044	0.021	0.021	49

¹ Theoretical CEC = CEC(e)(*x* = 1) + CEC(b)(*y* = 1) + CEC(s).

² Calculated CEC(b) = Experimental CEC - CEC(e)(*x* = 2) - CEC(s).

³ CEC(b)% = Calculated CEC(b)/Experimental CEC × 100.

Elles reprécipitent pour former les deuxièmes, qui sont plus petites, plus désordonnées et plus riches en fer (> 2%). De plus leur morphologie n'est pas toujours plane, par exemple en forme de « coquille » selon l'expression de Tardy (1993). Cette plus faible dimension est à mettre en rapport avec la plus grande proportion de défauts au sein du cristal, qui lui-même est à mettre en relation avec l'augmentation de la charge de surface des particules.

Propriétés de surface

Lorsque l'on considère les propriétés de surface de la kaolinite, il est essentiel de faire une distinction entre les propriétés de surface des feuillets situés à l'intérieur de la plaquette et les propriétés de surface extérieures de la plaquette. En effet, les feuillets intérieurs et les feuillets extérieurs (dont une des deux faces est en contact avec la solution aqueuse) possèdent des charges de surface différentes. Celles des premiers contrôlent les faibles propriétés de gonflement et de fissuration des kaolinites. Celles des seconds contrôlent l'état de dispersion et les différents modes d'organisations spatiales des plaquettes, qui elles-mêmes influencent les propriétés rhéologiques du matériau saturé d'eau.

Propriétés de surface des feuillets intercrystallins

La neutralité et l'épaisseur du feuillet

La liaison des feuillets face contre face au sein d'un cristal provient de leur extrême proximité, elle-même liée à l'absence de cations interfoliaires, elle-même liée à la neutralité du feuillet. Cette neutralité provient de l'absence de défauts (substitutions isomorphes) à l'intérieur du réseau cristallin. Par conséquent, dans le cristal, l'épaisseur du feuillet et de l'espace interfoliaire est de seulement 7 Å (Fig. 25).

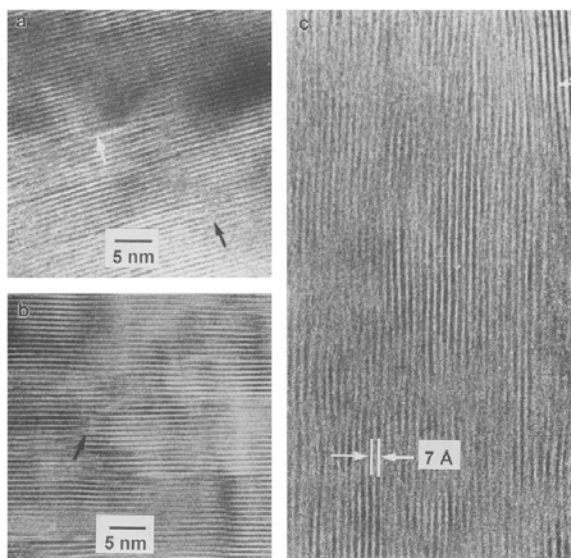


Fig. 25 – Images en Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution montrant l'empilement des feuillets à 7 Å pour 3 kaolinites d'origines différentes. D'après Ma et Eggleton (1999b).

L'absence de gonflement intercrystallin

L'espace interfoliaire étant trop étroit, le cristal de kaolinite ne peut accueillir de molécules d'eau entre ses feuillets. Ses dimensions restent stables et il ne présente aucun gonflement intercrystallin lorsqu'il est plongé dans l'eau (Fig. 26). La quantité d'eau nécessaire pour liquéfier une boue de kaolinite est ainsi beaucoup plus faible que celle nécessaire pour liquéfier une boue d'argile gonflante de type smectite (Fig. 27). Au séchage, une boue de kaolinite présente ainsi beaucoup moins de retrait (Fig. 28).



Fig. 26 – Différence de gonflement dans l'eau entre une kaolinite (à droite) et une argile gonflante de type smectite (à gauche).



Fig. 27 – Différence de viscosité entre une boue de kaolinite (à droite) et une boue de smectite (à gauche) pour un même ratio solide/liquide.

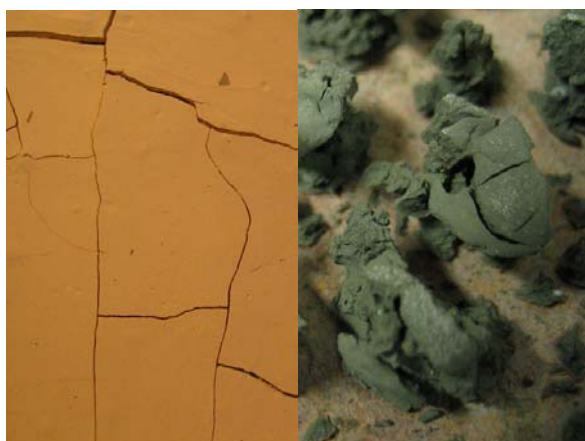


Fig. 28 – Différence de retrait entre une boue de kaolinite et une boue de smectite.

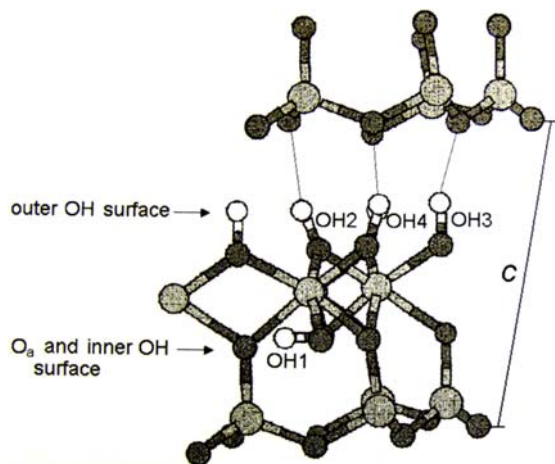


Fig. 29 – Représentation schématique des liaisons hydrogènes formées entre les hydroxyles de la face octaédrique et les oxygènes de la face tétraédrique du feuillet suivant dans un cristal de kaolinite. D'après Brigatti et al. (2006).

La nature des liaisons interfoliaires

La superposition d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'alumine conduit le feuillet à présenter deux grandes faces différentes. La couche tétraédrique présente vers l'extérieur un plan d'atomes d'oxygènes (dont la valence est intégralement complétée par le silicium Si^{4+}) tandis que la couche octaédrique présente vers l'extérieur un plan d'hydroxyles, chaque oxygène étant lié à un atome d'hydrogène (Fig. 29). Lorsque deux feuillets s'empilent dans le cristal, un tapis d'hydroxyles fait face à un tapis d'oxygènes. Cette disposition favorise les liaisons hydrogènes, auxquelles s'ajoutent les interactions attractives de Van Der Waals liées à la grande proximité des feuillets. Ainsi ces derniers sont ordinairement inséparables et l'empilement de plusieurs dizaines à centaines de feuillets produit des plaquettes rigides et indéformables. Quelques équipes de recherche ont cependant réussi à séparer les feuillets de kaolinite en utilisant de petites molécules à fort moment dipolaire, comme l'urée par exemple (Gardolinski et al., 2001). Celles-ci agissent comme des « ciseaux moléculaires » capables de couper les liaisons hydrogènes existantes et de les remplacer par de nouvelles en s'intercalant entre les feuillets.

Propriétés de surface de la plaquette

La plaquette de kaolinite possède des densités de charge de surface hétérogènes dont la nature exacte fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses discussions. Cette hétérogénéité est liée à la présence de 3 faces cristallines qui possèdent des propriétés de surface différentes : la face basale tétraédrique, la face basale octaédrique et les bords. De plus, il n'est pas rare que dans les sols, les cristaux de kaolinite soient recouverts par un ou plusieurs feuillets de nature différente (feuillet de smectite ou de pyrophyllite) : la grande face recouverte présente alors les propriétés de surface d'une smectite ou d'une pyrophyllite.

Une particule chargée

Malgré la neutralité du feuillet intercrystallin, la plaquette de kaolinite est chargée. Ainsi la Capacité d'Echange Cationique de la kaolinite n'est pas nulle : elle est de l'ordre de 10 cmol(+)/kg. Cette valeur est bien plus faible que la CEC de la smectite (environ 100 cmol(+)/kg) et de l'illite (25 cmol(+)/kg). Il ne faut toutefois pas en déduire que la densité de charge négative de surface d'une plaquette de kaolinite est beaucoup plus faible que celle d'une illite ou d'une smectite. En effet, cette charge négative se répartit sur une surface bien plus petite dans le cas d'un cristal de kaolinite (environ 20 m²/g) que dans le cas d'une smectite (environ 800 m²/g) ou d'une illite (environ 100 m²/g). Un calcul rapide du rapport entre ces valeurs moyennes de CEC de ces 3 argiles et ces valeurs moyennes de leurs surfaces spécifiques indiquent une densité de charge négative de surface moyenne de 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour la kaolinite, de 1,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour la smectite et 2,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour l'illite. La plaquette de kaolinite présente donc une réactivité de surface importante et les propriétés colloïdales des mélanges kaolinite/eau sont sensibles aux variations de composition chimique de la solution aqueuse (pH et force ionique par exemple).

Charges variables et permanentes

Les propriétés colloïdales particulières des argiles proviennent de la coexistence simultanée de charges électriques variables et de charges électriques permanentes à la surface des cristallites (Bolland et al., 1980 ; Schroth et Sposito, 1997 ; Sposito, 1992) : cette dualité différencie les argiles des oxydes, ces derniers présentant exclusivement des charges variables qui varient avec le pH et la force ionique. Lorsque le milieu s'acidifie, des protons viennent se fixer sur des oxygènes libres de surface et la charge tend à devenir positive. A l'inverse, lorsque le milieu devient basique, certains sites hydroxylés de surface libèrent des protons dans la solution et la charge surfacique devient négative. Les charges permanentes sont dues à des défauts à l'intérieur des feuillets. Certains cations du réseau cristallin sont remplacés par des atomes de valences plus faibles (Mg^{2+} remplace Al^{3+} dans un site octaédrique ou Al^{3+} remplace Si^{4+} dans un site tétraédrique par exemple). Les substitutions s'effectuent entre cations de tailles similaires : on

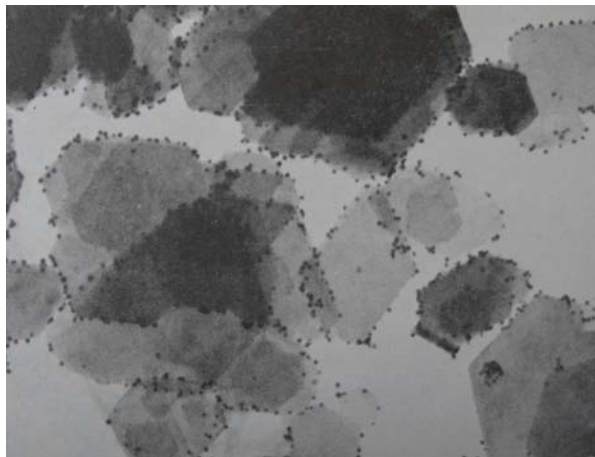


Fig. 30 – Particules d'or colloïdal négatives adsorbées sur les bords positifs de plaquettes de kaolinite. D'après Thiessen (1942).

parle donc de substitutions isomorphes. Elles créent un excès de charges négatives qui ne varient pas avec le pH. La question qui n'est pas parfaitement résolue pour la kaolinite est la suivante : comment se répartissent les charges permanentes et les charges variables sur la face tétraédrique, la face octaédrique et les bords ?

Le modèle des charges permanentes sur les faces et variables sur les bords

Il est fréquent de considérer que les grandes faces portent des charges permanentes (substitutions de cations Al^{3+} par des cations M^{2+} dans la couche octaédrique et de cations Si^{4+} par des cations M^{3+} dans la couche tétraédrique) tandis que les bords présentent des charges variables. Cette hétérogénéité de charge est magnifiquement illustrée par le cliché de la Fig. 30, où des particules colloïdales d'or, chargées négativement, sont adsorbées uniquement sur les bords des plaquettes, et non sur les faces. Cette interprétation fut d'abord présentée par Van Olphen (1963), puis reprise par bien d'autres chercheurs (Rand et Melton, 1977 ; William et William, 1978). Elle permet de donner une explication claire et cohérente aux variations de viscosité apparente d'une boue d'argile en fonction du pH (cf. p.167).

Limites du modèle

Les Fig. 31 et Fig. 32 montrent les différences de Capacités d'Echanges Cationiques et Anioniques entre la gibbsite et la kaolinite en fonction du pH. Ces deux courbes confirment et contredisent à la fois le modèle des charges permanentes sur les faces et variables sur les bords présenté précédemment.

Elles le confirment parce qu'elles mettent clairement en évidence la différence entre le comportement de type oxyde de la gibbsite, uniquement gouverné par des charges variables avec le pH, et le comportement de type argile de la kaolinite, caractérisé par la présence simultanée de charges variables et permanentes. En effet, pour la gibbsite, les Capacité d'Echanges Cationiques et Anioniques s'annulent au même pH : à ce pH, la charge de surface est nulle, au-dessus, elle est négative, au-dessous, elle est positive. Pour la kaolinite, il n'existe aucun pH où la CEC et la CEA sont simultanément nulles : la particule est toujours chargée. Au pH où la CEC et la CEA sont égales, la quantité de charges négatives est égale à la quantité de charges positives. A ce pH, la mobilité électrophorétique est nulle (Fig. 33) car la particule est globalement neutre, bien qu'elle porte des charges positives et négatives. Cette situation est caractéristique des argiles, dont la proportion de charges permanentes ne varie ni avec le pH, ni avec la force ionique.

Elles le contredisent parce qu'elles remettent en question la vision d'une CEC fixe essentiellement liée à la présence d'une charge permanente sur les grandes faces : la CEC varie fortement avec le pH. Il est clair que les charges variables contribuent aussi à la CEC. Comme dans le cas de la gibbsite, cette contribution varie avec le pH. Ma et Eggleton (1999a) ont calculé que les charges permanentes ne contribuent qu'à 5% de la CEC de la kaolinite. Selon eux, la quantité de charge variable des bords est trop faible pour pouvoir expliquer la grande variation de la CEC de la kaolinite avec le pH : cela signifie que des charges variables sont également présentes sur les faces. Dans ce modèle, Ma et Eggleton (1999a) considèrent que la CEC totale est la somme d'une contribution d'une charge permanente présente sur la face tétraédrique, d'une charge variable présente sur les bords ainsi que d'une charge variable présente sur la face octaédrique : selon eux, la majeure partie de la CEC est liée à la charge variable présente sur la face octaédrique. Les résultats expérimentaux s'accordent très bien avec le modèle (Fig. 24).

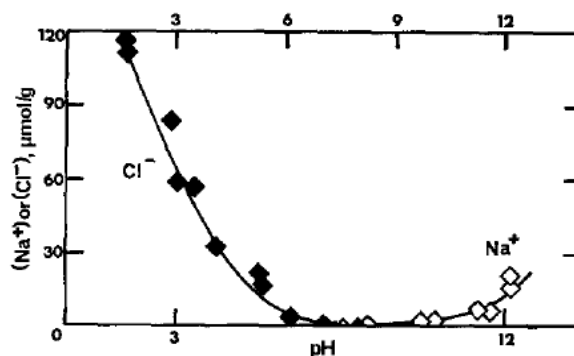


Fig. 31 – Capacités d'échange anionique et cationique en fonction du pH de particules de gibbsite. D'après Ferris et Jepson (1975).

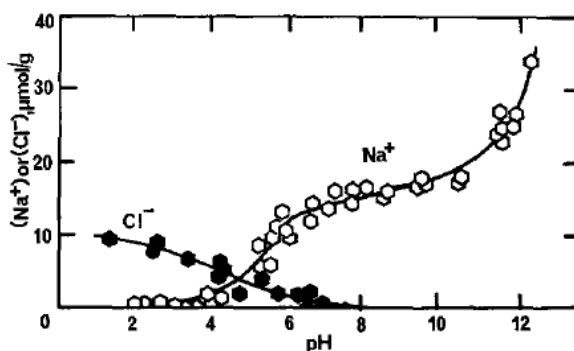


Fig. 32 – Capacités d'échange anionique et cationique en fonction du pH de particules de kaolinite. D'après Ferris et Jepson (1975).

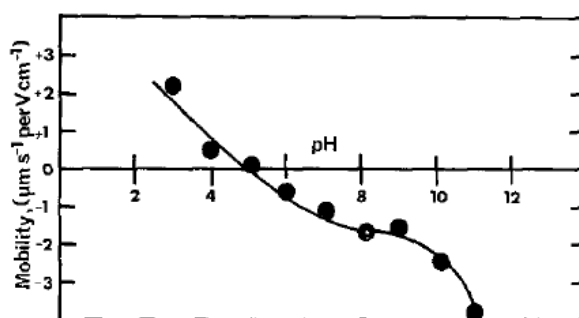


Fig. 33 – Mobilité électrophorétique de particules de kaolinite. D'après Ferris et Jepson (1975).

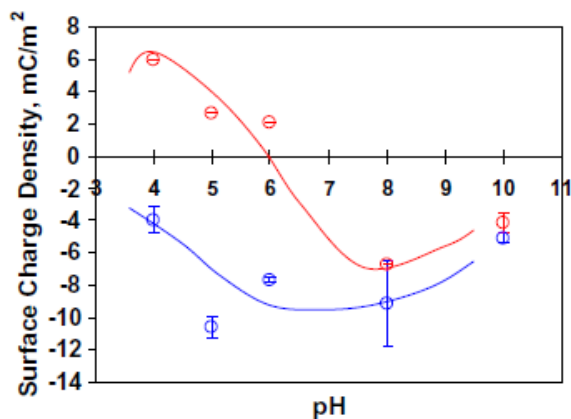


Fig. 34 – Charges de surface de la face tétraédrique (bleu) et de la face octaédrique (rouge) en fonction du pH, mesurée à l'aide d'un Microscope à Force Atomique. D'après Gupta et Miller (2010).

Le modèle des charges permanentes sur la face tétraédrique et des charges variables sur la face octaédrique et sur les bords

En résumé, la face octaédrique ne porte pas de charge permanente due à des substitutions isomorphes mais une charge variable, comme les bords. Cette proposition a été récemment confirmée par mesure directe à l'aide d'un microscope à force atomique (Gupta et Miller, 2010 - Fig. 34). Ces mesures par AFM indiquent que la face octaédrique est positive en dessous de pH 6 et négative au-dessus de pH 8, le point isoélectrique se situant entre ces deux pH, tandis que la face tétraédrique est négative sur toute la plage de pH mesurée (entre pH 4 et pH 10). Ces résultats soulèvent un certain nombre de questions.

Comment expliquer le célèbre cliché de Thiessen (1942) (Fig. 30) qui montre clairement un résultat différent (bords positifs, faces octaédrique et tétraédrique négatives) ? Une première hypothèse est que les bords présentent un point isoélectrique différent et supérieur à celui de la face octaédrique : Thiessen (1942) aurait alors réalisé son cliché à un pH situé entre les PIE des bords et de la face octaédrique. Une deuxième hypothèse est que la face octaédrique de la kaolinite utilisée par Thiessen (1942) est recouverte par des feuillets de type 2:1 (voir paragraphe ci-dessous). Il serait intéressant de reproduire l'expérience de Thiessen (1942) avec une kaolinite dont on sait que la face octaédrique n'est pas recouverte par un feuillet de nature différente et à un pH inférieur à 6, afin de confirmer les mesures obtenues par AFM : l'observation au MET devrait alors montrer des particules d'or colloïdales négatives adsorbées à la fois sur les bords et sur les faces octaédriques, mais pas sur les faces tétraédriques.

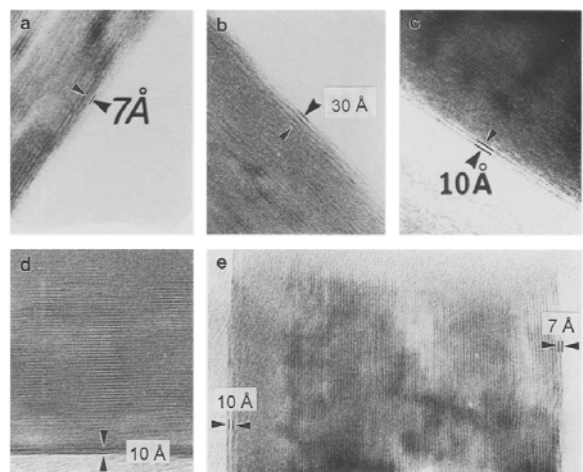


Fig. 35 – Observation par HRTEM des feuillets extérieurs de plaquettes de kaolinite. a – feuillet à 7 Å attendu. b – 3 feuillets à 10 Å recouvrent la plaquette. c – 1 feuillet à 10 Å recouvre la plaquette. d – Idem – e – Un feuillet à 10 Å sur une face et un feuillet à 7 Å sur l'autre. D'après Ma et Eggleton (1999b).

D'autre part, comment expliquer que les grandes faces de la gibbsite possèdent des propriétés de surface différentes de la couche octaédrique de la kaolinite (souvent appelée couche gibbsitique) ? Les sites hydroxyles de surface de la face octaédriques sont coordonnés à deux aluminiums (dicoordinés), alors que les bords présentent des sites hydroxylés monocoordinés et sont pour cette raison beaucoup plus réactifs.

3 types différents de kaolinite

Par ailleurs, le résultat précédent, obtenu par AFM, ne peut pas être généralisé à toutes les kaolinites. Ma et Eggleton (1999b) ont mis en évidence, par Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution (Fig. 35), l'existence de 3 types différents de kaolinite (Fig. 36), selon la nature des feuillets extérieurs de la plaquette. Le type I possède les propriétés de surface attendues : une face tétraédrique d'un côté et une face octaédrique de l'autre. Le type II correspond à une particule de kaolinite pour laquelle la face octaédrique est recouverte par un feuillet de type 2:1 de pyrophyllite : les deux grandes faces de la plaquettes en contact avec la solution aqueuse sont tétraédriques. Pour le type III, un ou plusieurs feuillets de smectites peuvent recouvrir les deux faces pour former une sorte d'interstratifié kaolinite-smectite qui n'a été identifié que pour des kaolinites faiblement cristallisées : ces feuillets de smectites et leurs espaces interfoliaires conduisent à des CEC beaucoup plus importantes.

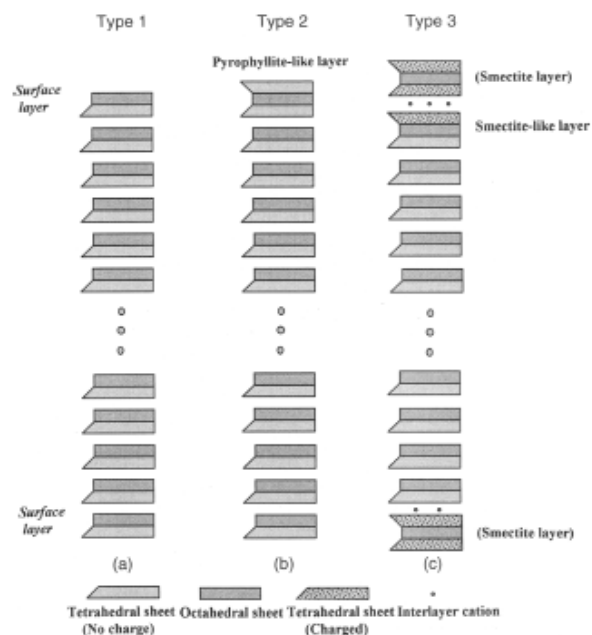


Fig. 36 – Classification des kaolinites selon trois types différents en fonction de la nature des feuillets extérieurs. D'après Ma et Eggleton (1999b).

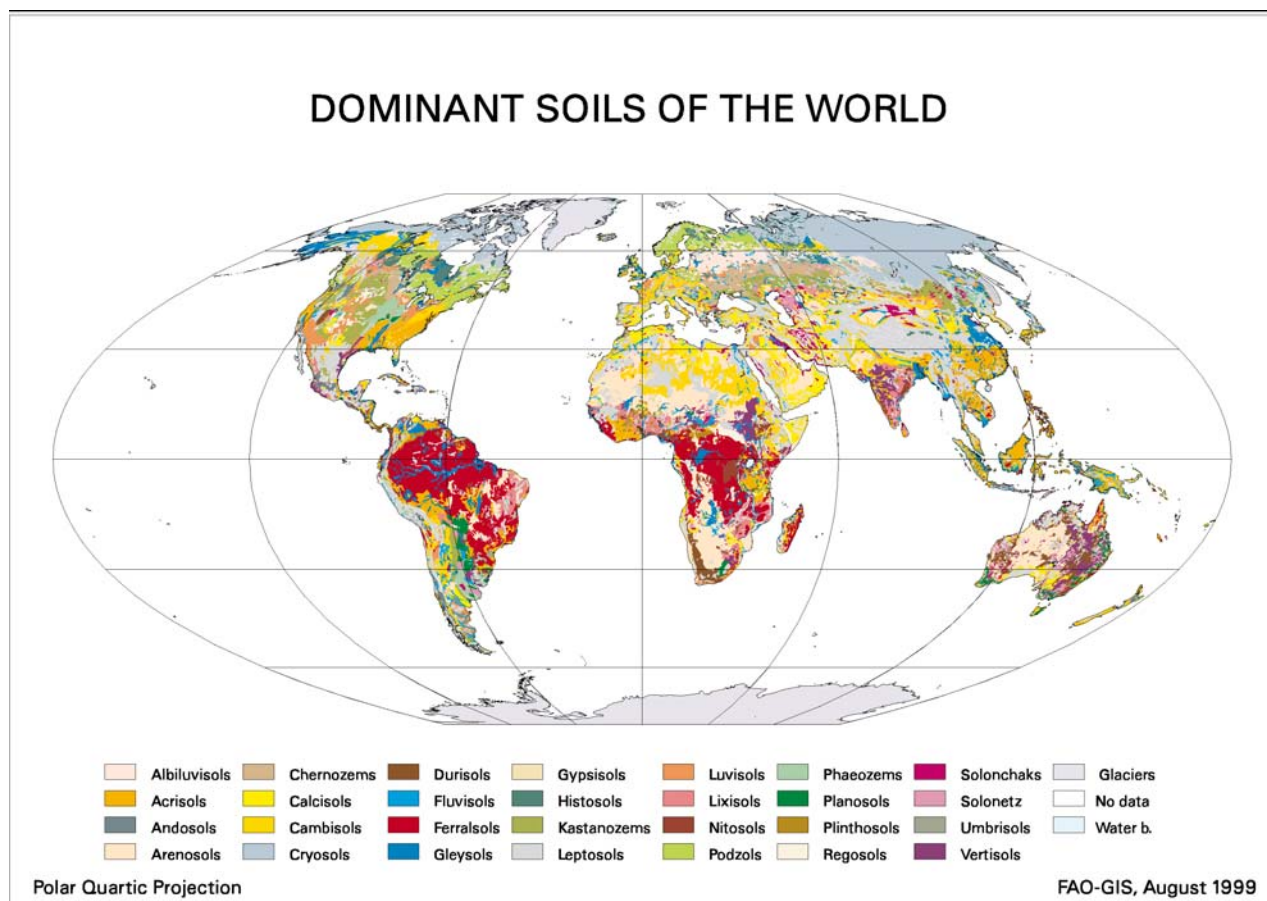


Fig. 37 – Carte des principaux sols du monde selon la classification de la FAO. Source : <http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/wrbmaps/htm/domsoi.htm>

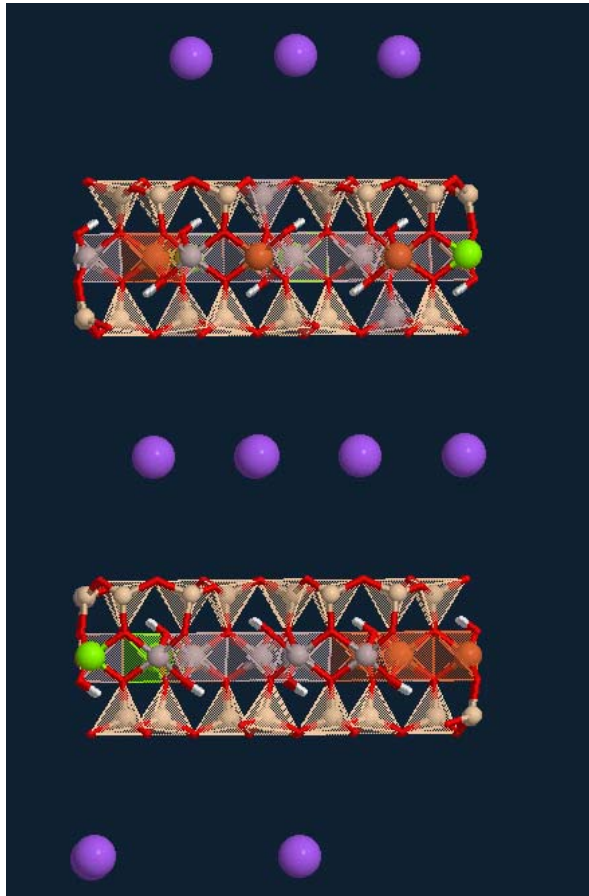


Fig. 39 – Le feuillet est constitué de 4 plans d'atomes d'oxygènes entre lesquels viennent se loger des atomes de silicium, d'aluminium, de fer ou de magnésium. Représentation polyédrique du feuillet de smectite, faisant apparaître en transparence les substitutions isomorphes, en vert et orange dans la couche octaédrique, et en gris dans la couche tétraédrique. <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/>.

Smectites

Structure cristallographique

Les smectites ont des feuillets de type 2 : 1, constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (Fig. 39). Contrairement au feuillet de kaolinite, les deux grandes faces extérieures du feuillet sont donc identiques. Leur surface est constituée d'un tapis d'oxygènes reliés à deux atomes de silicium Si^{4+} en coordination tétraédrique. La valence de ces oxygènes de surface est donc remplie, et ils ne peuvent pas fixer de protons : leur réactivité de surface est donc très faible. La grande réactivité de surface des smectites provient de substitutions de cations tétraédriques ou octaédriques à l'intérieur du feuillet. Leur nombre est relativement important (de l'ordre de 0,35 charge par $\frac{1}{2}$ maille), bien que les smectites présentent un déficit de charges surfaciques plus faibles que les illites. Ce déficit de charge varie de 0,25 à 0,6 charges négatives par $\frac{1}{2}$ mailles. Il est compensé par des cations interfoliaires plus mobiles que les cations potassium K^+ des illites. Ces cations sont le plus souvent des ions calcium Ca^{2+} (smectite calcique), des ions magnésium Mg^{2+} ou sodium Na^+ (smectite sodique). L'eau peut facilement pénétrer entre les feuillets grâce à la grande énergie d'hydratation de ces cations interfoliaires, ce qui leur donne une surface accessible à l'eau théorique très importante ($800 \text{ m}^2/\text{g}$). Les smectites sont des argiles gonflantes et la séparation des feuillets en présence d'eau peut se poursuivre jusqu'à de très grandes distances. Les feuillets sont flexibles et s'empilent de manière beaucoup moins ordonnée que pour les kaolinite ou les illites : ils forment des « paquets » à l'inverse des épaisses plaquettes rigides des kaolinites. Ces paquets ne sont pas aussi flexibles que les feuillets : cette flexibilité est réduite par l'accolement induit par certains cations hydratés. Les smectites constituent un groupe de phyllosilicates qui se subdivisent en 4 espèces principales (Fig. 40) en fonction de la nature de la couche octaédrique et de la localisation de la charge dans le feuillet. On distingue ainsi les smectites dioctaédriques, pour lesquelles deux octaèdres sur trois sont remplis par un aluminium Al^{3+} , des smectites trioctaédriques, pour lesquelles tous les octaèdres sont remplis par un magnésium Mg^{2+} . On distingue également les smectites dont le déficit de charge est essentiellement localisé dans la couche tétraédrique (Al^{3+} remplace Si^{4+}) et celles dont la charge est essentiellement localisée dans la couche octaédrique (Mg^{2+} remplace Al^{3+} ou Li^+ remplace Mg^{2+}). La montmorillonite est une smectite dioctaédrique à substitutions octaédriques. L'hectorite est une smectite trioctaédrique à substitutions octaédriques. La beidellite est une smectite dioctaédrique à substitutions tétraédriques. La saponite est une smectite trioctaédrique à substitutions tétraédriques. La beidellite et la saponite présentent une charge supérieure à celle de la montmorillonite et de l'hectorite. Les smectites à faible charge et à substitutions octaédriques gonflent davantage que les autres. La nontronite est un équivalent ferrière de la beidellite (Fe^{3+} remplace Al^{3+} dans les sites octaédriques).

Fig. 40 – Classification des smectites en fonction de la charge, de la nature de la couche octaédrique et de la localisation de la substitution dans le feuillet. D'après Duc et al (2005a).

Charge (x) moles per half unit cell	Dioctahedral	Trioctahedral
1:1 Sheet 0	Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Serpentine $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{O}_5)(\text{OH})_4$
2:1 Sheet 0	Pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4(\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4(\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Smectites		
0.2–0.6	Montmorillonite $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{CEC})_x$	Octahedral substitutions Hectorite $(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{CEC})_x$
	Beidellite $\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{CEC})_x$	Tetrahedral substitutions Saponite $\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{CEC})_x$
Micas		
0.6–0.9	Illite $(\text{Al}_{1.75}\text{R}_x)\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}(\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{K}_{0.75}$	Vermiculite $(\text{MgFe}_3)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Mg}_x$
1	Glaucanite $(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{Mg})(\text{Si}_{3.75}\text{Al}_{0.25})(\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{K}$	Phlogopite $\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{Al})(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{K})$
	Muscovite $\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})(\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{K}$	Biotite $(\text{Mg,Fe}^{2+})_3(\text{Si}_3\text{Al})(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{K})$

Occurrence dans la nature

Les terres qui contiennent des smectites ne sont quasiment pas utilisées pour la construction à cause de leur grande capacité de gonflement et de fissuration (Fig. 41). Cependant leur cas est présenté ici car elles sont, avec la kaolinite, les argiles les plus étudiées. Il existe, en particulier, beaucoup moins de données dans la littérature sur les autres argiles 2 : 1. Les montmorillonites, découvertes pour la première fois en France près du village de Montmorillon, sont largement utilisées dans l'industrie pour leur capacité de gonflement. Elles sont exploitées à partir de gisements naturels (Wyoming USA, Grèce, Afrique du Nord). Le gisement de Fort Benton aux Etats-Unis, dont la montmorillonite a été baptisée bentonite, est particulièrement intéressant parce que les argiles sont naturellement saturées par du sodium⁸, ce qui permet d'obtenir un gonflement encore plus grand.

La montmorillonite et les smectites trioctaédriques (hectorites et saponites) sont quasiment absentes des sols naturels, où les espèces les plus abondantes sont la beidellite et la nontronite (Robert, 1996 ; De Boedt et al., 1990). Dans de nombreux endroits de fortes altérations, une gamme étendue de minéral parental s'altère dans un premier temps pour former de la smectite, qui, au fur et à mesure que l'altération progresse, se transforme à leur tour en kaolinite. La smectite est une étape intermédiaire entre les argiles héritées de la roche, telles que les illites, et les argiles très transformées et néoformées, telles que les kaolinites. Ainsi dans les régions subtropicales de fortes altérations, les sols rouges riches en kaolinite sont fréquents sur les pentes bien drainées tandis que des sols noirs riches en smectites se trouvent dans les dépressions. Les smectites se forment dans les sols mal drainés, légèrement alcalins, dont les solutions constituent une « soupe de cations » favorable à leur formation : Al^{3+} et des concentrations modérées de Si, Mg et/ou Ca. Lorsque K^+ est présent, la formation d'illite est favorisée. Ces conditions sont réunies dans les sols où une eau de drainage de composition appropriée s'accumule, ou dans lesquels le séchage saisonnier concentre les solutions produites par l'altération pendant la saison humide. Ces conditions sont artificiellement reproduites par l'homme dans les rizières, où la proportion de smectite est importante. Les smectites sont aussi produites par transformation des micas dans lesquels le potassium interfoliaire est remplacé par des cations alcalino-terreux. Des transformations concomitantes dans le feuillet réduisent alors la charge surfacique. Une altération plus poussée aboutit à la kaolinite, en passant parfois par des interstratifiés smectite-kaolinite.

Les smectites représentent les minéraux dominants des *vertisols* (Legros, 2007) et sont responsables de leurs propriétés, dont le trait le plus commun est leurs larges fissures qui apparaissent lors de la saison sèche. Le nom vertisol provient du latin vertigo (mouvement tournant). Ces sols bougent au cours des cycles d'humidification et de séchage. Ils représentent 2,5% des sols du monde. Ils sont particulièrement présents dans les zones subtropicales où alternent des saisons sèches et humides marquées. Les beidellites ferrifères et les nontronites sont les argiles les plus représentées dans ces sols, bien qu'elles soient accompagnées aussi de kaolinite, illite, interstratifiés smectite-kaolinite et parfois chlorite. Ces sols, souvent sombres, ont été identifiés dans beaucoup de pays par des appellations vernaculaires spécifiques : *Argiles Noires tropicales*, *Tirs* (Maroc), *Black Cotton Soils* (Inde et Afrique), *Smolnitsa* (Europe de l'Est). La construction de bâtiments sur ces sols pose souvent de gros problèmes, comme cela est illustré par la Fig. 43.



Fig. 41 – Fissures de retrait dans un vertisol lors de la période sèche. http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/i/Vert_06b.jpg



Fig. 42 – Sol de rizière en Indonésie labouré à la main. Les gros blocs naturellement découpés par la fissuration sont retournés un par un. Photo : Alain Ruellan, www.inra.fr/internet/Hebergement/afes/images/sol314.jpg



Fig. 43 – Apparition de larges fissures dans un mur en briques en raison du mouvement du sol, riche en smectite. http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/i/Vert_08b.jpg

⁸ les argiles naturelles sont le plus souvent saturées par des ions divalents comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} en raison de la plus grande affinité des surfaces pour les ions multivalents. Les smectites vendues dans le commerce, calciques à la base, sont échangées par du sodium à l'aide de carbonate de sodium, afin d'accroître leurs capacités de gonflement.

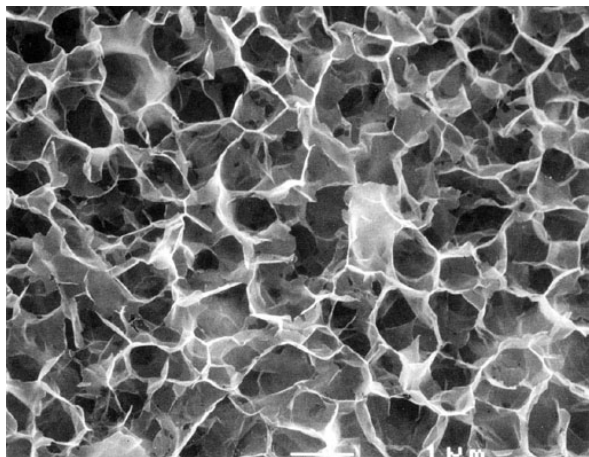


Fig. 44 – Image MEB de smectite. A cette échelle, il est impossible de distinguer des particules individuelles. La microstructure fait penser à un réseau de membranes interconnectées. Photo : Lana Loeber et Elisabeth Rosenberg.



Fig. 45 – Image MET de smectite. A cette échelle, on commence à discerner les feuillets. Photo : Christian Clinard et Henri Van Damme.

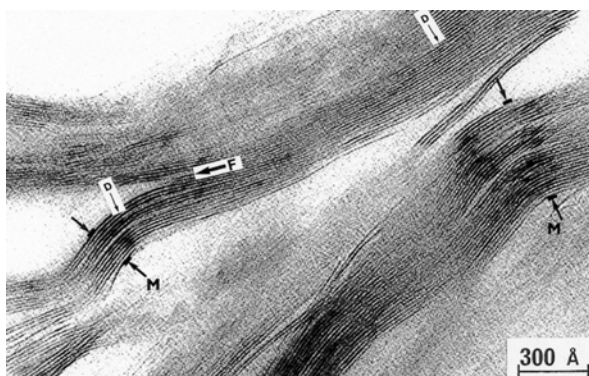


Fig. 46 – Image MET de smectite. A cette échelle, la structure feuilletée est clairement visible. Photo : Hervé Gaboriau, Christian Clinard, Charles-Henri Pons et Faïza Bergaya.

Taille et morphologie des particules

Les smectites se présentent sous la forme de particules très fines dont les dimensions latérales sont très importantes par rapport à leur épaisseur. Dans les sols, ces particules planes possèdent des contours dentelés et irréguliers. Elles prennent parfois la forme de particules allongées comme des lattes. Contrairement aux autres argiles, il est souvent impossible de distinguer des particules isolées lorsqu'elles sont mélangées à l'eau, car elles se présentent sous la forme de microstructures « en réseau » (Tessier, 1990 ; Robert et Tessier, 1990) (Fig. 44). Les smectites sont des argiles gonflantes. L'eau peut pénétrer dans l'espace interfoliaire et faire gonfler les particules, à tel point que les feuillets peuvent se séparer sur de longues distances, formant des œillets de gonflement. La microstructure de l'hydrogel obtenu ressemble à un nid d'abeilles aux alvéoles irrégulières. Les dimensions de ces pores sont de l'ordre du micron. Seul le microscope électronique à transmission (MET) permet de distinguer les feuillets et les cristallites constitutifs du réseau (Fig. 45 et Fig. 46) : de longs feuillets courbés, de 1 micromètre de longueur pour environ 1 nanomètre d'épaisseur, apparaissent à plus petite échelle. L'épaisseur et le développement latéral du réseau dépendent de la taille des feuillets eux-mêmes, du nombre de feuillets empilés les uns au-dessus des autres, ainsi que du degré de chevauchement des feuillets (Tessier, 1990).

L'observation d'une telle microstructure nécessite des procédures de préparation des échantillons appropriées aux techniques de microscopie utilisées (Tessier et Berrier, 1979). En effet, pour la microscopie électronique, les échantillons sont soumis à un vide incompatible avec la préservation de la microstructure des systèmes argile-eau : un simple séchage conduit à l'effondrement du réseau de particules interconnectées sous l'action des forces capillaires. Les méthodes pour préserver la microstructure des boues d'argile consistent à transformer l'hydrogel en aérogel, soit par lyophilisation⁹, soit par séchage supercritique¹⁰. Une autre technique consiste à imbiber l'échantillon dans une résine époxy. La lyophilisation et le séchage supercritique sont utilisés pour la Microscopie Electronique à Balayage, tandis que l'imbibition dans une résine époxy est utilisée pour la Microscopie Electronique à Transmission.

Dans une boue de smectite, le nombre de feuillets constituant l'épaisseur d'une membrane varie avec la nature du cation interfoliaire et la concentration de la solution (Tessier, 1990). Pour une smectite- Na^+ dans une solution très concentrée (1 M NaCl), le nombre de feuillets dans chaque paroi du réseau est environ 40 (Fig. 47). Un nombre légèrement supérieur de feuillets (environ 50) est observé pour une montmorillonite- Ca^{2+} (Fig. 48) dans une solution beaucoup plus diluée (10^{-3} M CaCl_2). Dans les deux cas, chaque paroi apparaît comme des agrégats d'unités de 7 à 8 feuillets disposées dans une configuration face-face. Ces unités sont séparées les unes des autres par des discontinuités d'environ 30 Å, tandis que l'espacement entre les feuillets est d'environ 3 molécules d'eau (l'épaisseur d'un feuillet et d'un espace interfoliaire est alors de 18,6 Å). Pour des smectites- Na^+ en solution diluée (10^{-3} M NaCl), le nombre de feuillets impliqués dans les membranes est considérablement réduit : 5 feuillets pour une hectorite- Na^+ (Fig. 49) de faible charge (0,29 charge négative par demi-maille) et 10 feuillets pour une montmorillonite- Na^+ . D'autre part l'espace interfoliaire augmente considérablement (de l'ordre de 50 à 100 Å) : cette épaisseur est compatible avec la formation d'une double couche diffuse (Fig. 50). Les feuillets au sein d'une membrane sont donc espacés et ne sont pas strictement parallèles. Il est important de remarquer que cet espacement de 50 à 100 Å entre feuillets ne peut être observé par microscopie électronique (cette distance est déduite par analyse aux rayons X), puisque la

⁹ Freeze-drying en anglais. Cette technique consiste à sécher un échantillon en faisant succéder une étape de sublimation sous vide à une première étape de congélation.

¹⁰ Dans une première étape, l'eau est échangée par un solvant organique, puis ce solvant est évacué par séchage supercritique.

préparation des échantillons (lyophilisation, échange de l'eau par le solvant organique ou la résine époxy) entraîne une réduction de la distance entre deux feuillets de 15 Å. Si la Fig. 51a représente l'observation TEM d'une smectite-Na⁺ en solution diluée, la réalité correspondrait plutôt à la Fig. 51b.

En résumé, selon la charge de surface, la nature du cation interfoliaire et la concentration en contre ions de la solution, les feuillets de smectite se structurent de différentes manières. Cette organisation peut aller de la structure en réseau très « lâche », avec des parois constituées de l'empilement de 5 feuillets seulement environ et des distances interfoliaires très grandes (50 à 100 Å), jusqu'à une structure où les feuillets forment quasiment des particules individuelles rigides, appelés quasi-cristaux (Aylmore et Quirk, 1971), avec des empilements de 50 feuillets environ et des distances interfoliaires plus réduites de 18,6 Å (l'espace entre 2 feuillets équivaut alors à 3 couches moléculaires d'eau qui peuvent chuter dans certains cas jusqu'à 10 Å (lorsque l'eau est totalement expulsée de l'espace interfoliaire). Dans le premier cas, les feuillets souples ne s'empilent que selon des liaisons face-face. Dans le deuxième cas, elles tendent à former des assemblages de type bord-face entre quasi-cristaux plus rigides : les smectites ressemblent alors aux particules d'illite (cf. Fig. 60 p°123). Dans le premier cas, le système est caractérisé par l'existence de deux types majeurs de porosités : l'espace interfoliaire très dilaté et les porosités lenticulaires. La majeure partie de l'eau se situe alors dans l'espace interfoliaire. Dans le deuxième cas, le système est caractérisé par l'existence de trois types de porosité : entre les quasi-cristaux (< 1 µm), entre les empilements de feuillets (30-40 Å), entre les feuillets (9 Å). La majeure partie de l'eau se situe alors dans les pores inter-quasicristaux.

Les travaux de Touret et al. (1990) ont montré que les smectites de basse charge (≈ 0,4) possèdent un déficit de charge essentiellement octaédrique et tendent à avoir les feuillets les plus grands (1 micron environ). La position de la substitution responsable du déficit de charge, selon qu'elle se situe au centre du feuillet (position octaédrique) ou près de la surface (position tétraédrique) joue également un rôle important : une substitution octaédrique favorise la structure en réseau « lâche » tandis qu'une substitution tétraédrique favorise une structure de type quasi-cristaux. Ceci explique les exceptionnelles qualités de gonflements des argiles de gisement de type montmorillonite-Na⁺.

Les smectites des sols se distinguent des argiles de gisement, notamment par leur degré de division (Robert et Tessier, 1990) : le MET indique que la taille des feuillets est extrêmement petite (< 100 nm). Leur charge est plus élevée et les substitutions sont tétraédriques. In-situ, elles ne présentent que très rarement le faciès en réseau. Leur organisation apparaît le plus souvent au MET comme des amas de cristallites. Le nombre de feuillets constituant les cristallites est toujours de quelques unités (entre 2 et 5 environ).



Fig. 47 – Dans une eau fortement salée (1 M NaCl), une montmorillonite sodique forme des paquets de 40 feuillets empilés environ. D'après Tessier (1990).



Fig. 48 – Une montmorillonite calcique dans une solution diluée (10^{-3} M CaCl₂) forme des paquets de 50 feuillets environ. D'après Tessier (1990).

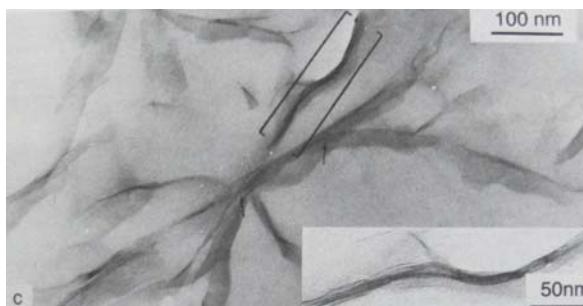


Fig. 49 – Hectorite sodique dans une solution diluée (10^{-3} M NaCl). Les parois sont constituées d'un empilement de seulement 5 feuillets. D'après Tessier (1990).

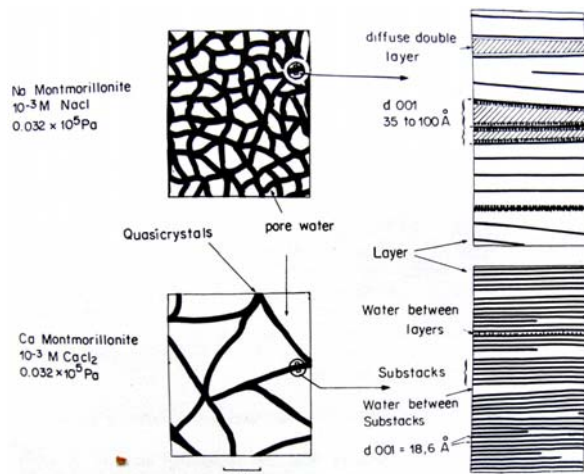


Fig. 50 – En haut : une montmorillonite sodique en solution diluée forme un réseau dont les parois sont formées par l'empilement de 10 feuillets environ. Ces feuillets sont séparées par des distances de 50 à 100 Å. En bas : une montmorillonite calcique en solution diluée forme un réseau dont les parois sont formées par l'empilement de 50 feuillets environ, séparés de seulement 18,6 Å. D'après Tessier (1990).

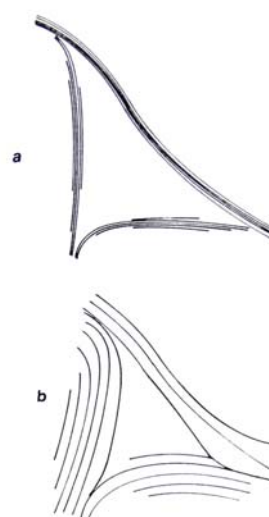


Fig. 51 – a : Représentation schématique de l'échantillon observé par MET. b : Echantillon réel. D'après Tessier (1990).

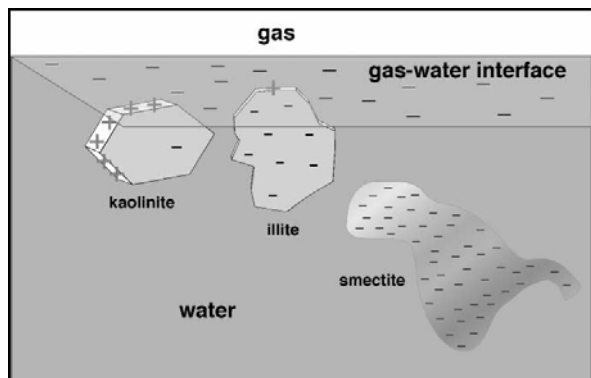


Fig. 52 – Représentation schématique du rapport de forme de 3 argiles différentes sur leur affinité avec les bulles d’air (chargées négativement) à pH acide. D’après Wan et Tokunaga (2002)

Propriétés de surface

Facteur de forme et prédominance des charges permanentes

Les faces tétraédriques des feuillets de smectites présentent une charge négative permanente liée aux substitutions isomorphes au sein du feuillet, tandis que les bords présentent une charge variable avec le pH et la force ionique. Les smectites possèdent un très grand rapport de forme (plus de 500, alors qu’il est compris entre 2 et 10 pour la kaolinite) car elles peuvent se présenter sous la forme de feuillets individuels de 1 nm d’épaisseur pour des dimensions latérales comprises entre 0,1 et 1 micron. Il est probable que ce rapport de forme minimise l’influence des charges variables des bords par rapport aux charges permanentes des faces sur leurs propriétés rhéologiques, en comparaison des argiles qui se présentent sous la forme de plaquettes épaisses. Un exemple intéressant de cette différenciation des smectites, liée au facteur de forme, par rapport aux kaolinites et aux illites est illustré par Wan et Tokunaga (2002) (Fig. 52 et p°X). La séparation des colloïdes argileux à l’interface air-eau (chargée négativement) est étudiée à l’aide de 3 échantillons de référence : kaolinite (KGa1), illite (IMT-2) et montmorillonite (SWy-2). Les mesures sont effectuées dans des solutions de pH et de concentration en sel (NaCl) variables. Les feuillets de montmorillonite sont exclus de l’interface eau-air pour toutes les conditions de pH et de forces ioniques, tandis qu’au-dessous de pH 7, lorsque les bords des argiles sont positifs, les kaolinites ont une très grande affinité avec l’interface eau-air, observation qui est similaire, mais en moindre mesure, avec les illites.

Mobilité électrophorétique

Les nombreuses études consacrées aux mesures de la mobilité électrophorétique des smectites (Thomas et al., 1999 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Delgado et al., 1986 ; Duran et al., 2000) et des autres argiles de type 2:1 indiquent que le potentiel zeta est négatif et compris entre -30 et -50 mV sur une plage étendue de pH (entre 2 et 12), indépendamment de la force ionique. Les smectites se caractérisent par l’absence de PIE (Point Isoélectrique) liée à la prédominance des charges permanentes négatives par rapport aux charges variables. Toutefois Thomas et al. (1999) ont montré que lorsque la charge permanente est très faible (baissée de manière artificielle) ou au contraire très élevée, les charges variables ont un impact sur l’évolution du potentiel zeta en fonction du pH : un Point isoélectrique apparaît entre pH 2 et 3. Lorsque la charge est suffisamment basse, les feuillets s’assemblent en particules plus épaisses. Le même mécanisme se produit lorsque la charge est suffisamment élevée. Ceci conduit à une baisse du facteur de forme, de sorte que la surface des bords augmente par rapport à celle des faces. Les charges variables des bords ont ainsi un effet plus marqué.

Charge permanente

La charge permanente provient de substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement de cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative, neutralisée par des cations dits « compensateurs », se situe aux alentours de $7.10^{-3} e/\text{Å}^2$ et est variable d’une smectite à l’autre (de 0,2 à 0,6 charge par demi-maille). Des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique pour la beidellite et des substitutions octaédriques de Al^{3+} par Mg^{2+} pour la montmorillonite et de Mg^{2+} par Li^+ pour l’hectorite sont des exemples typiques. La densité de cette charge permanente est l’un des paramètres qui influencent le plus les propriétés de gonflements des smectites : les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus (Christidis et al. 2006 - Fig. 54a).

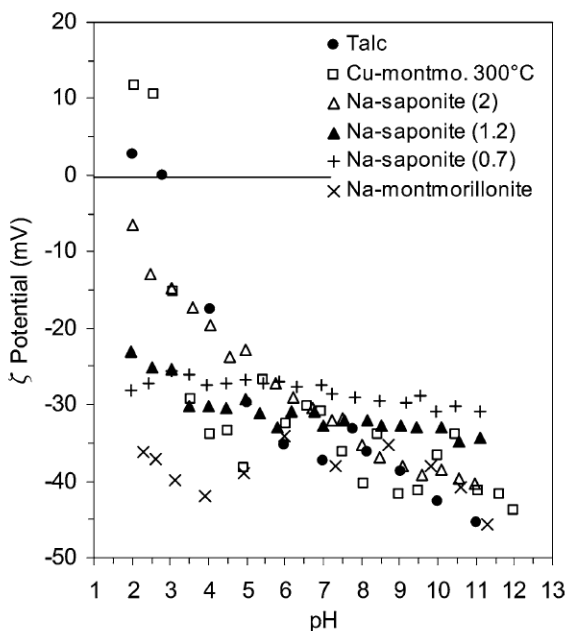


Fig. 53 – Les argiles 2:1 de charge moyenne (Na-montmorillonite, Na-Saponite 0,7, Na-saponite 1,2) ont un potentiel zeta toujours négatif qui ne varie pas avec le pH. Lorsque la charge est proche de zéro (talc, Cu-montmo. 300°C) ou, au contraire, très élevée, un PIE apparaît entre pH 2 et 3. D’après Thomas et al. (1999).

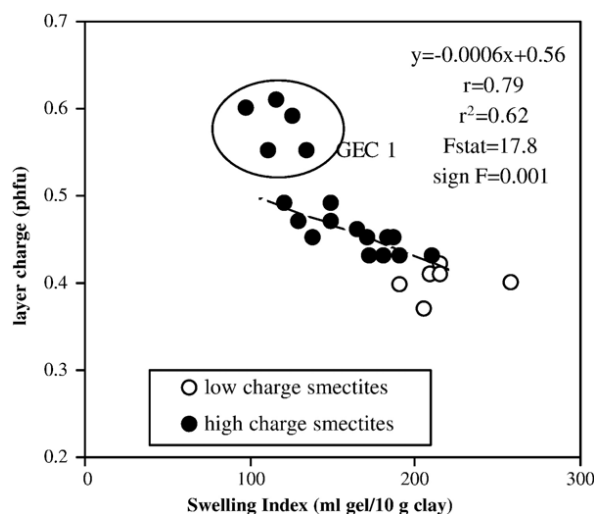


Fig. 54a – Les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus. D’après Christidis et al. (2006).

Localisation des substitutions isomorphes

Ces propriétés de gonflement dépendent également de la position des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Lorsque les substitutions ont lieu dans la couche octaédrique, au centre du feuillet, la charge négative est plus « diffuse » que dans le cas où ces substitutions ont lieu dans la couche tétraédrique, à proximité de la surface. Plusieurs célèbres minéralogistes des argiles ont décrit l'importance de cette localisation des substitutions au sein du feuillet. Selon [Farmer \(1978\)](#) : « ...le site de substitution est important car il affecte la localisation de la charge sur les oxygènes de surface. Dans le cas d'une substitution tétraédrique, la charge négative réside sur les 3 oxygènes basaux du tétraèdre d'aluminium, tandis que la charge négative est répartie sur 10 oxygènes basaux (5 de chaque côté du feuillet) si la substitution est octaédrique ». [Sposito \(1984\)](#) emploie le même raisonnement dans une discussion sur la relation entre la localisation du site de substitution et le caractère base de Lewis des oxygènes basaux. Le concept de localisation de charge est aussi apparent chez [Odom \(1984\)](#) : « ... la tendance pour le classement des cations échangeables ne se retrouve pas dans les smectites à substitutions octaédriques, car la charge nette est distribuée de manière plus diffuse sur les oxygènes de surface ». Enfin, [McBride \(1989\)](#) décrit l'influence de la localisation de la substitution sur la liaison hydrogène entre les molécules d'eau interfoliaires et la couche tétraédrique de cette manière : « ...la charge tétraédrique est beaucoup plus localisée sur un plus petit nombre d'oxygènes de surface que la charge octaédrique, ce qui explique les plus fortes liaisons hydrogènes de l'eau adsorbée sur les vermiculites ». Aucune de ces descriptions ne donnent des indications physico-chimiques pour expliquer comment et en quelle proportion la charge négative se localise sur les oxygènes basaux. Cependant, l'influence de la localisation de la substitution sur la répartition de la charge négative de surface des smectites a été modélisée par [Bleam \(1990\)](#) : la différence de répartition de la charge de surface pour une smectite à substitution octaédrique (montmorillonite) et pour une autre à substitution tétraédrique (beidellite) est très bien représentée sur la [Fig. 55](#). Une substitution octaédrique conduit à de plus grandes capacités de gonflement ([Christidis et al., 2006](#)). En résumé, plus la charge est faible et diffuse, plus les feuillets se séparent, plus leur empilement est désordonné et plus l'argile gonfle. Plus la charge est forte et localisée, plus les feuillets peuvent s'assembler de manière stable et ordonnée pour former des cristallites, moins l'argile gonfle. Ces considérations sont aussi valables pour les propriétés rhéologiques puisque celles-ci sont liées aux propriétés de gonflement : plus l'argile gonfle (autrement dit plus la charge du feuillet est faible et diffuse), plus son seuil d'écoulement est élevé et plus l'élasticité des gels formés au repos est importante ([Fig. 54b - Christidis et al., 2006](#)).

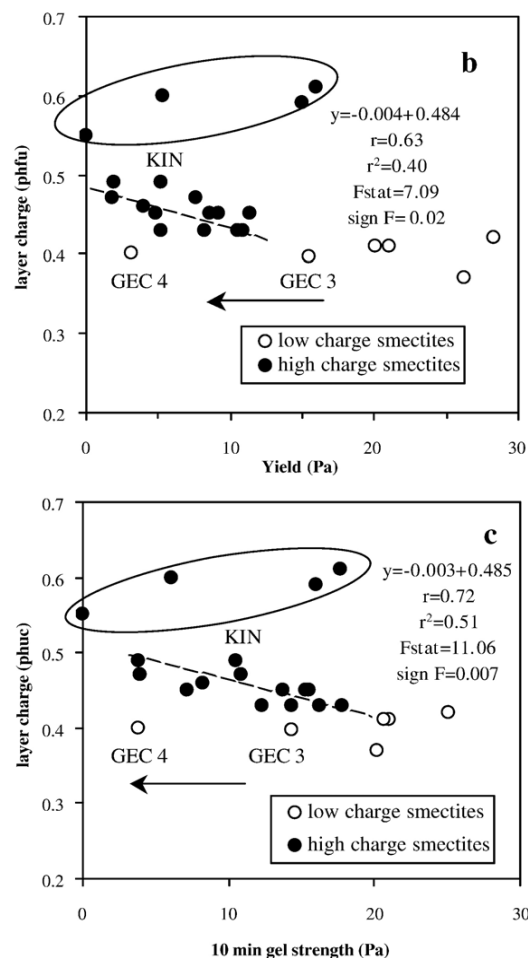
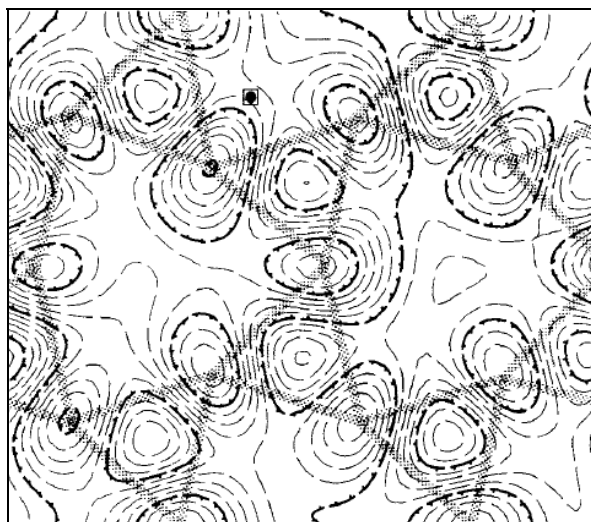
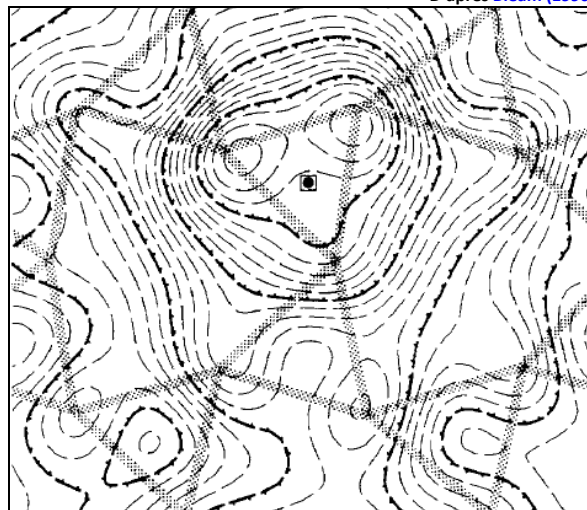


Fig. 54b – Les smectites de basse charge sont celles dont le seuil d'écoulement et l'élasticité des gels sont les plus élevés. D'après [Christidis et al. \(2006\)](#).

Fig. 55 – Ces cartographies de la surface d'un feuillet de smectite représentent les lignes de mêmes potentiels électrostatiques dans un plan situé à 1,98 Å au-dessus des centres des oxygènes basaux. La substitution est localisée par le rond noir entouré d'un carré. A gauche une montmorillonite (substitution octaédrique) et à droite une beidellite (substitution tétraédrique). Les sens des flèches indiquent les potentiels les plus bas. Sur la figure de gauche (montmorillonite), les lignes de même potentiel redessinent la structure atomique, ce qui montre que le déficit de charge est uniformément réparti sur les oxygènes de surface. Sur la figure de droite, au contraire, la charge négative forme un « puit » de potentiel autour de laquelle les lignes isopotentiels forment des lignes concentriques. D'après [Bleam \(1990\)](#)



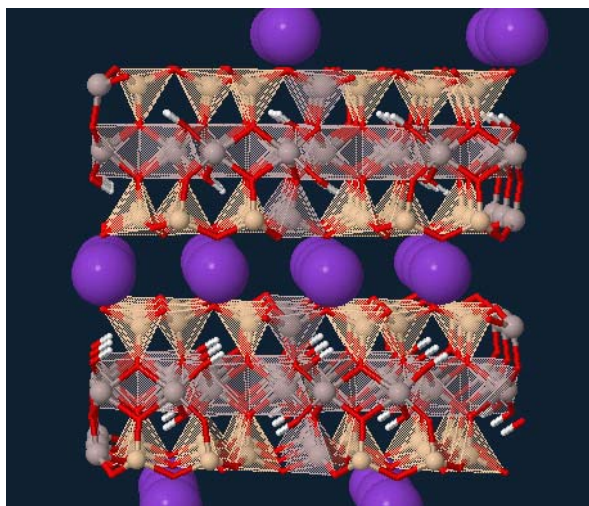


Fig. 56 – Les illites ont des feuillets de type 2 : 1. Les feuillets sont fortement chargés et attirent des cations potassiums K^+ qui s’imbriquent étroitement dans les lacunes des plans basaux : les feuillets sont ainsi fortement et étroitement liés par cette sorte d’assemblage « tenon mortaise ». <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/>.

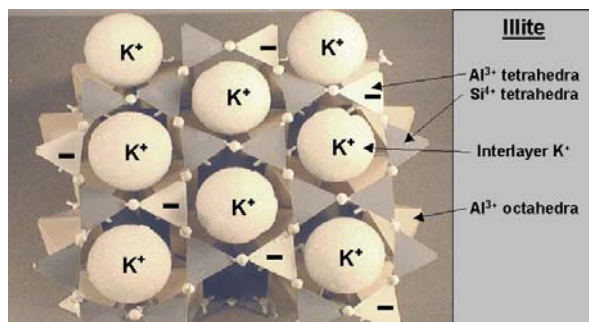


Fig. 57 – Face tétraédrique d’un feuillet d’illite. Un peu moins d’un tétraèdre sur quatre contient un déficit de charge positive du à une substitution de Si^{4+} par Al^{3+} , compensée par des cations K^+ .

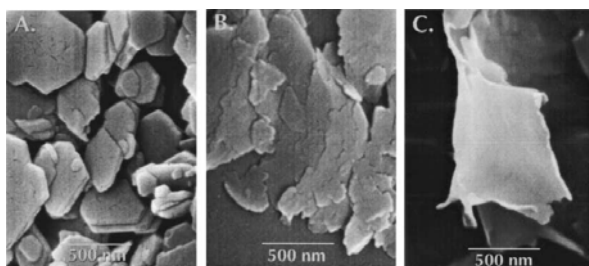


Fig. 58 – Comparaison de la taille et de la forme de particules de kaolinite (A), illite (B) et de montmorillonite (C). Les illites forment des plaquettes plus fines et plus petites que celles de kaolinite. D’après [Wan et Tokunaga \(2002\)](#).

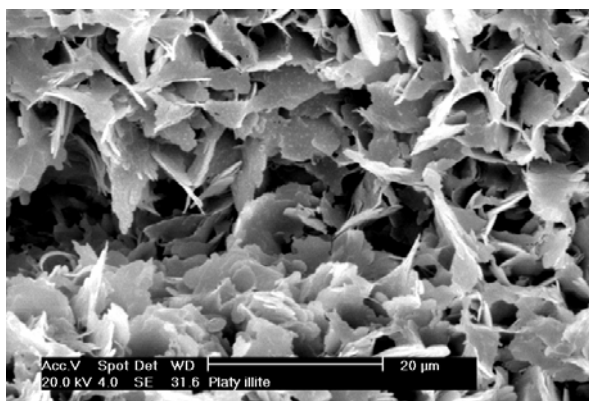
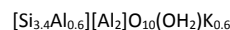


Fig. 59 – Fines plaquettes d’illite. Photo : M. Roe/Macaulay Institute Collection.

Illites

Structure cristalochimique

La structure des illites est très proche de celle des micas, minéraux feuilletés abondants dans les roches primaires¹¹ et qui peuvent être de très grande taille¹² et typiquement de la taille d’un grain de sable. Les feuillets de type 2 : 1 sont séparés par des distances de 10 Å. Des substitutions de Si^{4+} par des Al^{3+} dans la couche tétraédrique créent un déficit de charge très élevé : environ un tétraèdre sur quatre, soit deux charges négatives par maille. Ce déséquilibre de charges est compensé par des cations potassium K^+ qui s’imbriquent étroitement dans les cavités hexagonales du plan basal (Fig. 56 et Fig. 57). Les feuillets sont ainsi fortement et étroitement liés par cet assemblage « tenon mortaise ». Dans les sols, ces gros cristaux de micas peuvent être très finement divisés par simple désagrégation physique, pour former des argiles : ces micromicas sont directement hérités de la roche, sans modification chimique. La couche octaédrique de ces micromicas est généralement remplie par des métaux trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}). Les illites sont des micromicas dont la couche octaédrique est alumineuse (Al^{3+}) et dont la structure est légèrement modifiée par rapport aux micas des roches primaires : la charge du feuillet est légèrement plus faible, comprise entre 0,6 et 0,9 charges par maille, au lieu de 1 pour les micas. Une composition chimique approchée serait :



La glauconite est un équivalent de l’illite dans laquelle le fer Fe^{3+} remplace l’aluminium dans la couche octaédrique. Comme pour les kaolins l’empilement des feuillets forme des plaquettes et l’eau ne peut pas pénétrer entre les feuillets. Cependant la faible taille des plaquettes leur confère une surface spécifique plus élevée (de l’ordre de $150\text{m}^2/\text{g}$). L’illite est le minéral le plus abondant en climat tempéré (50% environ).

Occurrence dans la nature

Les illites et micromicas sont les argiles les plus abondantes dans les régions nord du globe ([Robert, 1996](#)), comme l’illustre le schéma de [Millot \(1979\)](#) (Fig. 4) : une faible altération, en climat froid et tempéré, favorise les argiles héritées telles que la chlorite et l’illite. Ainsi l’illite est souvent l’argile dominante des sols en Europe et en Amérique du Nord. Paradoxalement, elle peut aussi être l’argile dominante des sols des régions désertiques, car elle est stable dans les zones arides ou semi-arides où l’altération est faible. Les solutions des sols des régions arides, souvent riches en sel et en gypse, peuvent se rapprocher de celles de lacs salés, et puisque l’illite se forme dans de tels environnements lacustres, elle peut aussi apparaître dans les sols arides. Ainsi la composition chimique d’illites de sols Australiens ressemble à celles de glauconites formées dans des environnements lacustres ou de lagons. Les sols qui contiennent de l’illite en plus faible proportion sont très nombreux : dès que la roche-mère contient du mica, l’illite peut être présente. Ainsi de faibles quantités d’illite se trouvent souvent dans les sols tropicaux (tardy), leur proportion s’amenuisant vers le haut du profil au fur et à mesure que l’altération et la désilicification progressent (Fig. 7).

Taille et morphologie des particules

Comme les kaolinites, les illites se présentent sous la forme de plaquettes mais plus fines et plus petites (Fig. 58 et Fig. 59). Le nombre de feuillets empilés au sein d’une particule est très faible (de 5 à 10 environ). Ainsi, les particules d’illite ressemblent également aux smectites (Fig. 60) lorsque celles-ci forment des quasi-cristaux de quelques feuillets empilés (ions multivalents en positions interfoliaires ou solution fortement saline). Dans les sols, les particules d’illite ont l’apparence de plaquettes très petites aux

¹¹ Dans le granite par exemple, le mica est associé au quartz et au feldspath.

¹² Des micas mesurant plus d’un mètre ont été observés à Madagascar.

contours irréguliers, qui contiennent un nombre très limité de feuillets. Leurs dimensions courantes sont de l'ordre de 100 nm de largeur pour moins de 10 nm d'épaisseur. Leur surface spécifique moyenne (entre 100 et 200 m²/g) est cohérente avec le nombre de feuillets empilés¹³. La Fig. 60d montre une illite du Puy-en-Velay. Chaque particule contient 3 à 6 feuillets, bien que l'une d'entre elle plus épaisse possède plus de 15 feuillets. La largeur des plus petites particules est comprise entre 20 et 50 nm. Elle est de 80 nm pour la plus grande.

Propriétés de surface

Propriétés de surface du feuillet

Il existe une évolution progressive des propriétés des feuillets de smectites à faible charge et substitutions octaédriques, vers celles des smectites à forte charge et substitutions tétraédriques, et finalement celles des illites : ces dernières peuvent être vues comme des « smectites à très forte charge à substitutions essentiellement tétraédriques ». Les smectites des sols se présentent comme des organisations à base de microparticules à espace interfoliaire anhydre (10 Å) (Tessier, 1990), donc de type illite, mais ne dépassant pas 2 à 5 feuillets environ. Une illite vraie est composée de cristallites ayant de 5 à 10 feuillets. Ces argiles des sols sont essentiellement différentes par leur texture, avec un nombre de feuillets par particule de plus en plus faible lorsque l'on passe des illites aux smectites.

La nature des liaisons interfoliaires

Pour les illites, l'augmentation de la charge et sa localisation près de la surface entraîne la déshydratation de l'espace interfeuillet. Son effondrement, favorisé par des cations à faible énergie d'hydratation comme le gros cation potassium K⁺, lui-même déshydraté, conduit à des liaisons très fortes entre feuillets. Ainsi les feuillets d'une plaquette d'illite sont inséparables, pour des raisons diamétralement opposées à la nature insécable des feuillets de kaolinite : une très forte charge surfacique dans le premier cas, l'absence de charge dans le deuxième. L'absence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire impose une distance entre feuillets de 10 Å¹⁴.

L'absence de gonflement intercrystallin

L'espace interfoliaire étant trop étroit, le cristal d'illite ne peut accueillir de molécules d'eau entre ses feuillets. Ses dimensions restent stables et il ne présente aucun gonflement intercrystallin lorsqu'il est plongé dans l'eau. Pour les mêmes raisons, le potassium K⁺ interfoliaire n'est pas échangeable. La CEC des illites (10 à 40 Cmol+/kg) est comprise entre celle des kaolinites (1 à 20 Cmol+/kg) et des smectites (120 à 200 Cmol+/kg).

Propriétés de surface de la plaquette

L'évolution du potentiel zêta de l'illite en fonction du pH est paradoxale. La charge du feuillet d'illite (entre 0,6 et 0,9 charge par ½ maille) est supérieure à celle des feuillets de smectite (entre 0,2 et 0,6 charge par ½ maille), elle-même supérieure à celle des feuillets de kaolinite (charge du feuillet nulle). Pourtant le potentiel zêta de plaquettes d'illite est plus proche de celui de kaolinite (Fig. 62) que de celui de smectite (Fig. 53). En particulier, alors que le potentiel zêta des montmorillonites est négatif et presque constant sur toute la plage de pH, celui des illites varie avec le pH et s'annule vers pH 3. De plus, les muscovites, micas dont la charge est supérieure à celle des illites (1 charge par ½ maille), présentent un Point Isoélectrique plus élevé (entre pH 4 et 5) que celui des illites (Fig. 63). Le potentiel zêta correspond au potentiel de surface qui n'est pas neutralisé par les contre-ions présents dans la couche de Stern. Apparemment, plus le potentiel de surface d'une argile 2:1

est grand, plus il est neutralisé par les contre-ions présents dans la couche de Stern.

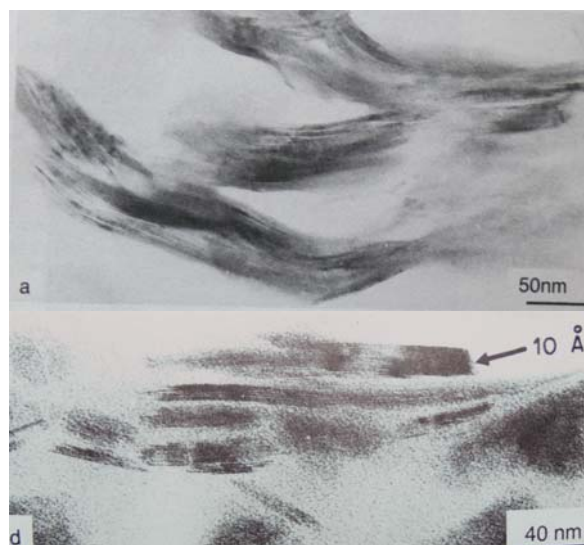


Fig. 60 – Analogie de forme et de structure entre des feuillets de montmorillonite sodique dans une solution saline concentrée (a) et des plaquettes d'illite (d). Les premiers forment des quasi-cristaux et les deuxièmes forment des cristaux. D'après Tessier (1990).

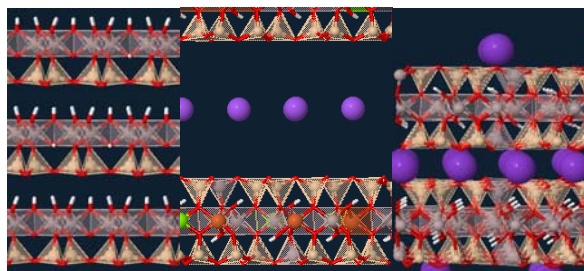


Fig. 61 – Comparaison de l'espacement entre deux feuillets de kaolinite (7 Å - à gauche), de smectites (plus de 14 Å, variable avec la quantité d'eau présente entre les feuillets - au milieu) et d'illite (10 Å - à droite). Les feuillets de smectite, de charge intermédiaire entre celle de la kaolinite et de l'illite, sont les seuls à pouvoir accueillir de l'eau en position interfoliaire et à se séparer sur de longues distances. <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/>.

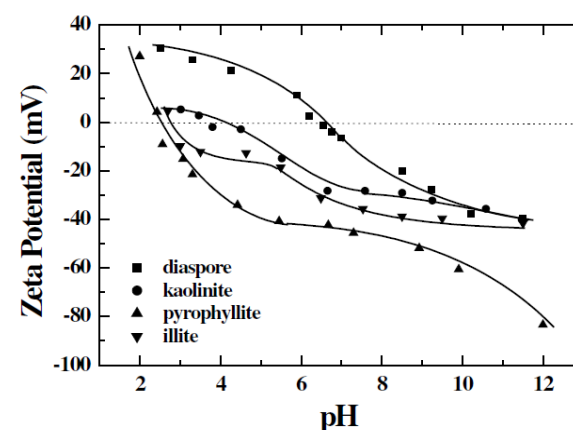


Fig. 62 – Potentiel zêta de particules d'illite, kaolinite, diaspore et pyrophyllite dans des solutions de 1 mM KCl en fonction du pH. D'après Hu et al. (2003).

¹³ Un seul feuillet de type 2:1 possède une surface spécifique de l'ordre de 800 m²/g.

¹⁴ Pour les smectites, la distance interfoliaire augmente avec le nombre de molécules d'eau contenue entre les feuillets.

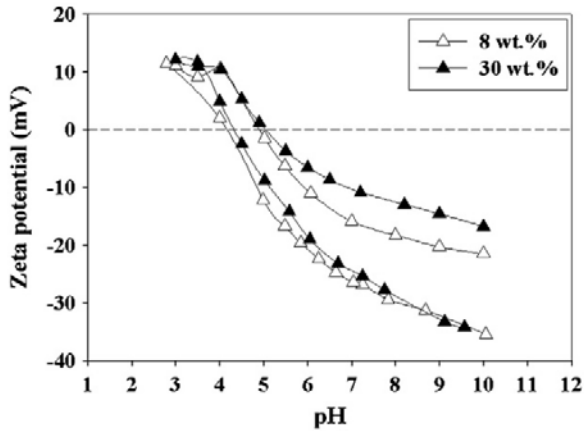


Fig. 63 – Variation du potentiel zêta de particules de muscovite (10^{-3} M KNO_3). Les deux courbes du bas ont été obtenues en faisant varier le pH de 10 à 3. Les deux courbes du haut ont été obtenues en faisant varier le pH de 3 à 10 : un phénomène de dissolution de cations multivalents à pH 3 suivi d’une réprécipitation à pH 4 est à l’origine des écarts observés (cf. p°184). D’après Nosrati et al. (2011).

Ainsi, paradoxalement, le potentiel zêta des montmorillonites est plus grand (en valeur absolue) que celui des illites (Fig. 64), lui-même plus grand que celui des muscovites. Chan et al. (1984) ont montré que plus l’énergie d’hydratation d’un cation monovalent est faible (NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+), plus celui-ci est fortement lié à la surface des illites et des montmorillonites et plus le potentiel zêta est réduit. Les petits cations à forte énergie d’hydratation (Li^+ , Na^+) donnent donc les plus forts potentiels zêta. Les cations divalents réduisent également le potentiel zêta en raison d’attractions électrostatiques plus grandes.

Les illites se présentent sous la forme de plaquettes dont le rapport de forme (diamètre/épaisseur) est plus faible que celui des smectites. Ainsi la proportion de charges variables des bords est plus importante dans le cas des illites, ce qui explique, d’après Thomas et al. (1999), pourquoi leur potentiel zêta varie avec le pH, ce qui n’est pas le cas pour les montmorillonites.

	Li	Na	K	NH4	Rb	Cs
Montmorillonite	-90	-69	-44	-21	x	-12
Illite	-65	-51	-19	-11	-5	0

Fig. 64 – Variation du potentiel zêta (en mV) de particules de montmorillonite et d’illite en fonction de la nature du cation présent en solution. D’après Chan et al. (1984).

Autres argiles des sols

De nombreuses autres minéraux argileux sont présents dans les sols (Brown, 1990). Les données les concernant sont moins nombreuses que celles des kaolinites, smectites et illites (et autres micromicas) présentées précédemment, ce qui ne signifie pas forcément qu'elles sont plus rares dans les sols. Par exemple, les interstratifiés, dont les particules sont composées de l'empilement de feuillets de différentes natures, font partie des argiles les plus courantes. Le manque d'information les concernant résulte de la complexité et de la variabilité de leurs structures. Dans d'autres cas, comme celui des chlorites, qui sont également des argiles courantes dans les sols, le manque de données est sans doute lié à leurs faibles utilisations industrielles. Au contraire, les propriétés de la palygorskite et de l'halloysite, qui sont des argiles plus rares, sont de mieux en mieux documentées en raison de leurs utilisations dans des applications innovantes de pointe.

Vermiculite

La vermiculite est une argile gonflante de type 2:1 qui se différencie des smectites par sa plus forte charge, équivalente à celle des illites et comprise entre 0.6 et 0.9 charge par $\frac{1}{2}$ maille (Fig. 40). Elle se différencie des illites par la présence d'eau entre ces feuillets et par la présence de cations à forte énergie d'hydratation en remplacement du potassium K^+ interfoliaire, présent dans les micas. La vermiculite expansée est produite en chauffant le cristal à haute température : sous l'effet de la chaleur, l'eau interfoliaire fait exploser le cristal ce qui aboutit à une structure poreuse en accordéon très utilisée pour son pouvoir isolant. En raison de sa forte charge de surface et de la nature tétraédrique des substitutions, les capacités de gonflements de la vermiculite sont plus faibles que celles des smectites. Les vermiculites forment généralement des macrocristaux présents dans la fraction sableuse ou silteuse du sol, bien qu'elles soient aussi présentes dans la fraction argile sous la forme de larges cristaux plats, fins et irréguliers. Ces derniers, dans le sol, résultent généralement de la transformation de micas présents dans la roche-mère ou de la transformation de chlorites.

Chlorite

Les chlorites ont des feuillets 2 : 1. Le déficit de charge surfacique des feuillets est très important (1 charge par $\frac{1}{2}$ maille) et est compensé par une couche octaédrique chargée positivement et composée d'anions OH dont les sites sont occupés par des cations magnésium Mg^{2+} ou des cations aluminium Al^{3+} . Dans le premier cas, tous les sites sont remplis (couche trioctaédrique) : la charge positive est liée à des substitutions de Mg^{2+} par des cations trivalents. Dans le deuxième cas, 2 sites sur 3 sont remplis par des Al^{3+} (couche trioctaédrique) : la charge positive est liée à la présence de cations supplémentaires dans les sites octaédriques vides. L'eau ne pénètre pas entre les feuillets qui s'empilent pour former des plaquettes rigides (Fig. 66), comme dans le cas des illites et des kaolinites. Peu de données existent sur leurs propriétés de surface. Celles-ci sont sans doute très différentes selon que la plaquette est terminée par des feuillets de type 2:1 porteurs d'une charge négative permanente ou par des couches octaédriques porteurs d'une charge positive permanente. Sur la Fig. 67, le potentiel zeta de particules de chlorite, négatif au-dessus de pH 5, varie fortement avec le pH, ce qui indique une contribution importante des charges variables des bords liée à leur rapport d'aspect. Dans les sols, les chlorites présentent souvent une couche octaédrique interfoliaire incomplète qui prend la forme d'îlots ou de piliers d'hydroxyde d'aluminium (cf. Fig. 67 p.184).

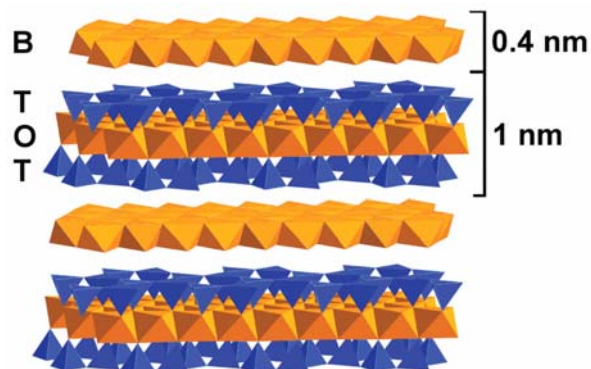


Fig. 65 – La chlorite est constituée de feuillets 2:1 chargés négativement entre lesquels viennent se loger des couches octaédriques chargées positivement. D'après Valdre et al. (2011).

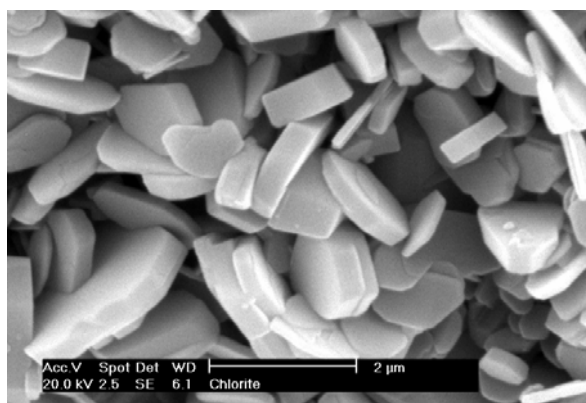


Fig. 66 – Chlorite riche en fer et bien cristallisée, dans un grès. Photo : <http://www.minersoc.org/>

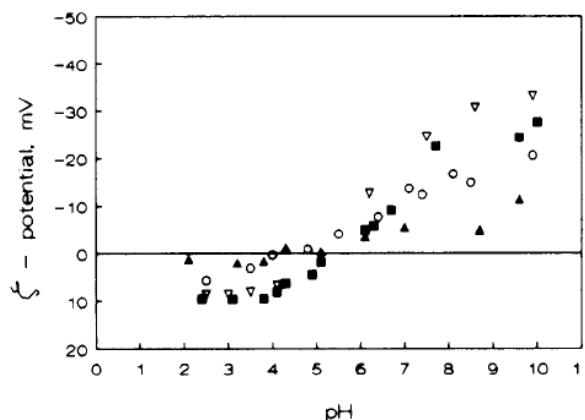


Fig. 67 – Variation du potentiel zeta (en mV) de particules de chlorite en fonction du pH dans différentes solutions de NaCl : (▽) 0,0001 mol/l, (■) 0,001 mol/l, (○) 0,01 mol/l, (▲) 0,56 mol/l D'après Sondi et al. (1996).

Ces nanotubes mesurent quelques centaines de nanomètres de long, pour un diamètre extérieur de l'ordre de 50 nm et un diamètre intérieur de 20 nm (Fig. 74). Leur surface spécifique est de 60 g/m² environ. La surface extérieure du cylindre est constituée d'une couche tétraédrique de silice SiO₂, tandis que l'intérieur est constitué d'une couche octaédrique d'alumine Al₂O₃. Malgré une formule chimique identique à celle de la kaolinite, l'halloysite présente une plus grande réactivité de surface. Sa CEC est comprise entre 20 et 60 cmol+/kg (contre 10 cmol+/kg pour la kaolinite environ) et l'intensité de son potentiel zêta, négatif au-delà de pH 3, est supérieure à celle de la kaolinite. Selon [Tari et al. \(1999\)](#), la plus forte charge négative de l'halloysite est liée à de plus grandes quantités de substitutions de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique. L'extérieur du tube d'halloysite est chargé négativement tandis que l'intérieur est chargé positivement en dessous de pH 8.5. Ainsi des macromolécules négatives sont à la fois repoussées par la face extérieure et attirées par la face intérieure. Toutes sortes de substances peuvent être encapsulées à l'intérieur du tube, ce qui explique pourquoi l'halloysite est utilisée dans de nombreuses applications innovantes, comme la libération contrôlée de médicaments par exemple.

Palygorskite

La palygorskite, autrefois appelée attapulgite, se forme dans les sols salés des régions désertiques chaudes et arides ([Brown, 1990](#)). Les cristaux ont l'apparence de tiges allongées (Fig. 75). Contrairement aux autres argiles, elle ne présente pas une structure feuilletée, mais elle est composée de l'assemblage de rubans de type 2:1 dont les tétraèdres des bords sont associés à d'autres rubans pour former une structure nanoporeuse à canaux (Fig. 74). De petites molécules organiques peuvent venir se nicher dans ces cavités pour former des complexes organo-minéraux exceptionnellement stables dans le temps. C'est le secret de la longévité du bleu maya : les molécules bleues d'indigo situées dans les canaux sont protégées des agressions extérieures par la matrice minérale de palygorskite ([Van Olphen, 1966](#) ; [Fois et al., 2003](#)). Malgré leurs exceptionnelles capacités d'échange cationique et surface spécifique (de l'ordre de 1000 m²/g), ces argiles gonflent moins que les smectites, puisque leur porosité accessible à l'eau est essentiellement située à l'intérieur du cristal.

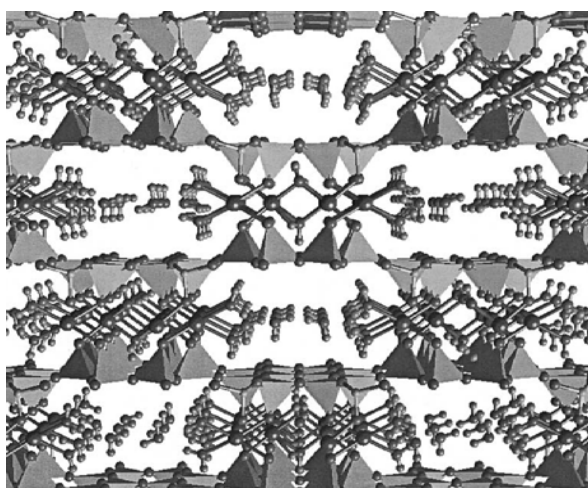


Fig. 74 – Structure cristalline de la palygorskite, composée de l'association de rubans de type 2:1 liés par les tétraèdres des bords et formant une structure nanométrique poreuse à canaux. D'après [Fois et al. \(2003\)](#).

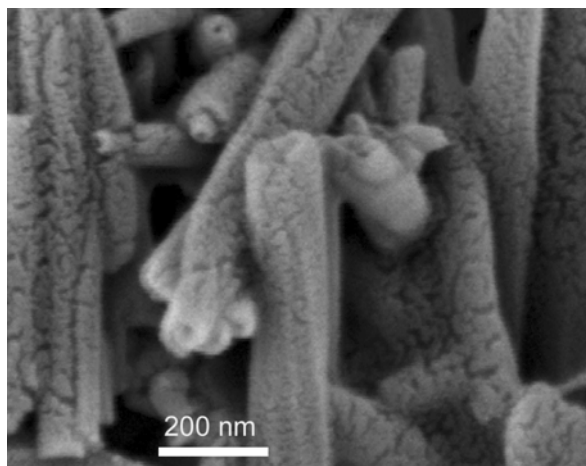


Fig. 72 – Vue rapprochée de l'enroulement de feuillets d'halloysite de la mine de Turplu en Turquie. Photo : Ömer Işık Ece, Istanbul Technical University (<http://www.minersoc.org/>).

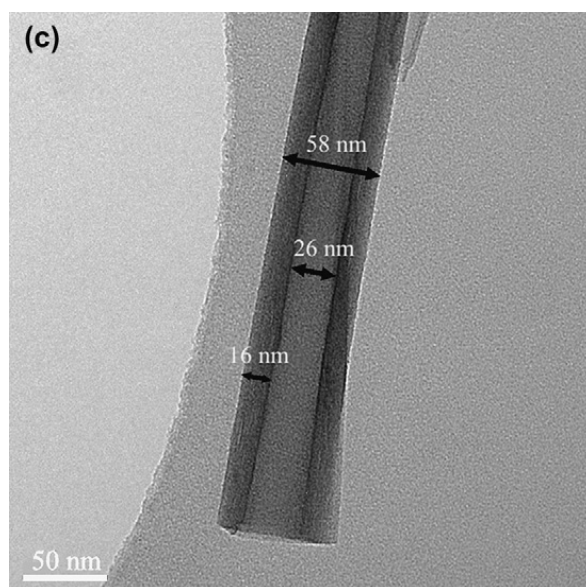


Fig. 73 – Vue en coupe d'un tube d'halloysite. D'après [Ye et al. \(2007\)](#).

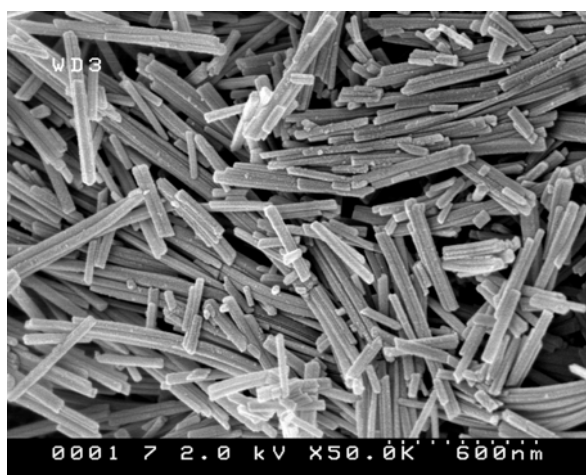


Fig. 75 – Cristaux de palygorskite. Photo : Toshihiro Kogure (<http://www.minersoc.org/>)

Oxyde	Morphologie principale	Autres morphologies	Couleur	Sols principaux
Goethite	Aciculaire	Etoiles (macles), hétéroédriques, bipyramides, tiges fines, cubes	Jaune	Sols aérobis et anaérobis de toutes les régions
Hématite	Plaquettes hexagonales	disques, bâtonnets, aiguilles, particules fusiformes, sphères, ellipsoïdes, doubles ellipsoïdes, rhomboédres, étoiles, cubes, cacahuètes	Rouge vif	Sols aérobis des régions subtropicales, méditerranéennes et tropicales (sols latéritiques, sols rouges méditerranéens, ferralsols, acrisols). Généralement absent des sols des régions froides et tempérées.
Ferrihydrite	Sphères		Rouge brun	Eaux souterraines et sols hydromorphes (gleys et pseudogleys) et podzols des régions froides et tempérées, sols de rizières.
Fougérite	Plaquettes hexagonales		Bleu-vert	Sols humides (gleysoils)
Lépidocrocite	Lattes	Plaquettes, losanges, cubes	Orange	Sols anaérobis, argileux et non calcaires des régions froides et tempérées

Fig. 76 – Formes cristallines, couleurs et occurrences des 5 oxydes de fer principaux du sol. Adapté de [Cornell et Schwertmann \(2003\)](#).

2.2. Oxydes de fer

Le fer représente par ordre d'abondance décroissant le 4^e élément chimique constituant les minéraux des surfaces continentales après l'oxygène, le silicium et l'aluminium (Cornell et Schwertmann, 2003). Dans l'atmosphère oxydante d'aujourd'hui, le fer est à l'état ferrique (Fe^{3+}). Il forme des oxydes et oxyhydroxydes, dont la couleur dépend de la nature et de la taille des minéraux (Fig. 76) : ocre rouge pour l'*hématite* (oxyde ferrique $\alpha-Fe_2O_3$), ocre jaune pour la *goethite* (oxyhydroxyde ferrique $\alpha-FeOOH$). Les ocres de Provence sont un des gisements de ces pigments, *hématite* rouge et *goethite* jaune. Ces pigments imposent leur couleur aux autres minéraux, parfois plus abondants mais translucides : les hydroxydes d'aluminium (gibbsite) des bauxites, la kaolinite à la base de la fabrication de la porcelaine ou la calcite. Dans les milieux où l'engorgement temporaire ou permanent par l'eau peut entraîner une anoxie, c'est-à-dire un manque d'oxygène, en limitant la diffusion de l'oxygène, des conditions réductrices peuvent apparaître. Dans ces conditions, le fer est à l'état ferreux (Fe^{2+}) et est très mobile dans l'eau. Il donne alors une teinte bleu-vert à la terre liée à la présence d'un minéral identifié très récemment : la *fouqérite*. Le lessivage du fer entraîne un blanchiment des horizons. Si les conditions réductrices sont suffisamment intenses, le fer se combine au soufre et forme des sulfures de couleur noire. Lorsqu'on observe plus en détail les sols, d'autres couleurs apparaissent : des liserés orange ou rouge brique autour d'anciens conduits racinaires. Là aussi, la nature des minéraux ferrifères explique les couleurs observées : orange vif pour la *lépidocrocite* ($FeOOH$), rouge brique pour la *ferrihydrite*.

Ainsi, les oxydes de fer sont de véritables indicateurs colorés des sols (Trolard et Bourrié, 2005). La couleur des terres est le plus souvent liée à la présence d'oxydes de fer ou de matière organique : rouge ou jaune pour les oxydes de fer, noire pour la matière organique, brune pour le mélange des deux, blanche en absence des deux, quand seuls restent le sable pur (quartz) ou le calcaire pur, etc. La palette de couleurs des oxydes de fer est très étendue et varie en fonction de l'environnement physico-chimique des sols. La couleur du sol est intimement liée à la nature des oxydes de fer, en particulier à leurs degrés d'hydratation et d'oxydation. Les couleurs marron, rouge, orange et jaune sont liées à la présence d'oxydes de fer III, tandis que les couleurs grise, verte, bleue ou noire sont liées à la présence de fer ferreux (oxydes ou sulphides), la couleur blanche indiquant l'absence d'oxydes de fer. Ils peuvent être extraits par dissolution sélective selon le célèbre procédé de Mehra et Jackson (1960) : un réducteur puissant, le dithionite de sodium, mélangé à une solution tampon de carbonate de sodium et à un agent séquestrant du fer, le citrate de sodium, permettent de dissoudre les oxydes de fer sans altérer les minéraux argileux. L'échantillon de sol soumis à cette technique perd sa couleur caractéristique.

Les oxydes de fer des sols sont des particules cristallines extrêmement petites, au point que nombre d'entre elles peuvent être considérées comme des nanoparticules naturelles. Ceci, ainsi que leur faible concentration (quelques dizaines de g/kg dans la plupart des sols), explique pourquoi les oxydes de fer ont pendant longtemps échappé à l'identification, en dépit de leur existence évidente révélée par la couleur des sols. Dans le passé, les oxydes de fer étaient considérés comme des substances amorphes. Ces « impuretés », ainsi que d'autres « ciments naturels » des argiles, étaient dissoutes afin de permettre une analyse correcte des minéraux argileux par diffraction des rayons X. La teneur en oxydes de fer d'un sol peut varier de <1 à plusieurs centaines g kg⁻¹. Elle dépend de la nature de la roche-mère, mais surtout de l'âge du sol : dans les sols très anciens des zones tropicales, il est fréquent que la teneur en oxydes de fer dépasse celle des minéraux argileux.

A l'échelle du globe, Les oxydes de fer sont les seconds minéraux les plus importants après les argiles dans la fraction argileuse inférieure à 2 microns. Il arrive parfois qu'ils constituent la phase dominante, devant les argiles, dans les sols tropicaux en particulier. Même lorsqu'ils ne sont pas majoritaires, leur présence peut profondément modifier les propriétés colloïdales du matériau terre en raison de leurs très petites dimensions. Il arrive fréquemment qu'ils enrobent les plus grosses particules d'argile, à la manière d'un enduit d'épaisseur nanoscopique, imposant ainsi au système mixte obtenu la charge de surface de l'oxyde. Une fois que les charges permanentes des argiles sont neutralisées, le sol présente des propriétés similaires à celles de particules à charge variable. De tels sols sont aujourd'hui appelés *sols à charges variables*, par opposition aux *sols à charges permanentes* des régions tempérées.

Par ailleurs, l'étude des propriétés de surface des oxydes est essentielle pour mieux comprendre celles des argiles. Le bord des plaquettes est constitué de liaisons brisées silanol (-Si-OH) et aluminol (-Al-OH) dont la réactivité présente de nombreuses analogies avec celle des oxydes. Van Olphen (1977) s'appuie souvent sur le comportement de suspensions d'oxydes pour interpréter celui de suspensions d'argiles. Les oxydes peuvent être vus comme des matériaux modèles, plus simples que les argiles, offrant ainsi des clés essentielles pour mieux comprendre le comportement colloïdal du matériau terre. D'ailleurs, l'étude et la modélisation des propriétés de surface des oxydes (Jolivet et al., 1994 ; Davis et al., 1978 ; Hiemstra et al., 1989a) est un domaine plus avancé que celui des argiles.

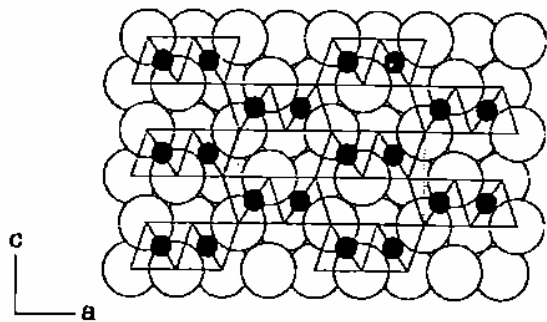


Fig. 77 – Structure atomique de la goéthite. Empilement hexagonal compact d'anions oxygènes et hydroxyles entre lesquels des atomes de fer Fe^{3+} remplissent la moitié des sites octaédriques. Vue en coupe dans la direction (010). D'après Cornell et Schwertmann (2003).

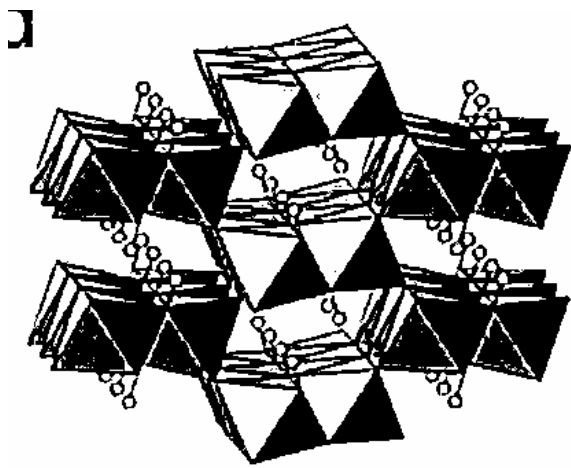


Fig. 78 – Double chaînes d'octaédres, entre lesquelles les atomes d'hydrogène sont visibles. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

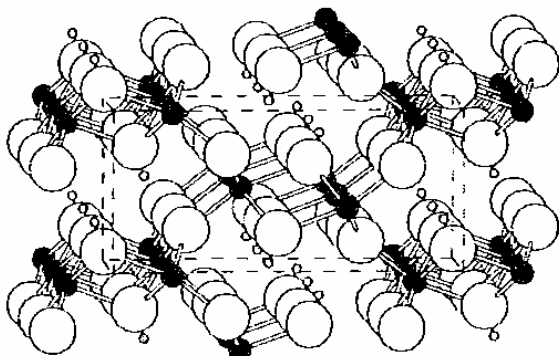


Fig. 79 – Représentation éclatée (boules et bâtonnets) de la structure de la goéthite. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Goéthite

Structure cristallographique

Nommée en hommage à Goethe pour son intérêt pour la minéralogie, la goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$ est constituée d'un assemblage d'octaédres dans lesquels un atome de fer Fe^{3+} se trouve au centre de 3 oxygènes O et 3 hydroxyles OH (Cornell et Schwertmann, 2003). La charpente d'oxygène est constituée d'un empilement compact d'anions (O^{2-} et OH) entre lesquels les ions Fe^{3+} n'occupent que la moitié des sites octaédriques (Fig. 77). Les atomes de fer forment des doubles rangées séparées par des doubles rangées de sites vides. En représentation octaédrique, les octaédres assemblés par les arêtes forment des double chaînes parallèles à la direction [010] (Fig. 78). Ces chaînes sont assemblées aux doubles chaînes voisines par les sommets des octaédres. La structure dans une couche consiste donc en double chaînes d'octaédres alternant avec une double chaîne de sites vacants (Fig. 79). Bien que ces derniers apparaissent comme des tunnels en représentation octaédrique, rappelant par exemple la structure de la palygorskite, la Fig. 77 montre bien que l'arrangement des anions est compact et qu'il ne s'agit pas de vrais tunnels. Les sites vides apparaissent cependant à la surface du cristal sous la forme de sillons. Deux types d'atomes d'oxygènes, désignés comme O_I et O_{II} , composent la structure de la goéthite. Les O_I sont partagés entre octaédres appartenant à 2 doubles chaînes différentes, tandis que les O_{II} sont partagés entre octaédres appartenant à la même double chaîne et sont liés à un proton. Ces protons, situés dans les sites vacants, forment des liaisons hydrogènes, orientées en diagonale, avec des oxygènes O_I de la double chaîne voisine et stabilisent la structure (Fig. 79). Les O_I sont liés à 3 atomes de fer, tandis que les O_{II} sont liés à 3 atomes de fer et 1 proton : la stoechiométrie est donc différente. Fe^{3+} partage 3 charges positives avec 6 O^{2-} voisins, soit $\frac{1}{2}$ charge par atome d'oxygène. Un atome d'oxygène O_I^{2-} partage donc $\frac{3}{2}$ charges positives des 3 Fe^{3+} voisins, soit un excès de $\frac{1}{2}$ charges négatives. Inversement les O_{II}^{2-} reçoivent $\frac{3}{2}$ charges positives des Fe^{3+} et 1 charge positive de H^+ , soit un excès de $\frac{1}{2}$ charges positives : la liaison hydrogène rétablit l'équilibre.

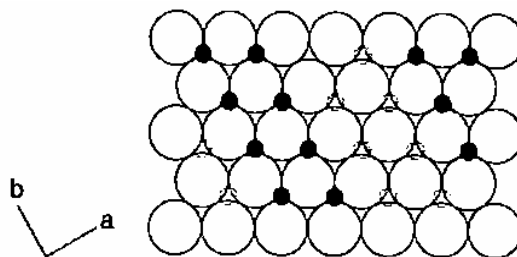


Fig. 80 – Projection selon le plan [001]. Les petits cercles en pointillés représentent la position des atomes de fer dans la couche octaédrique du dessous. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

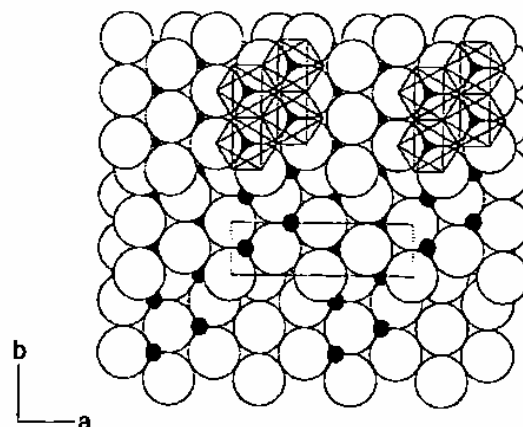


Fig. 81 – Projection selon le plan [001] de 3 plans différents d'oxygènes superposés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Occurrence dans la nature

En raison de sa grande stabilité thermodynamique, la goéthite est de loin l'oxyde de fer le plus commun des sols. Elle est présente à la fois dans les sols aérobie et anaérobie de toutes les régions du monde. Cependant les teneurs en oxydes de fer sont en général beaucoup plus grandes dans les sols des régions tropicales (jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents) que dans les sols des régions tempérées (quelques pourcents). Les sols contenant de la goéthite en tant qu'unique oxyde de fer prédominant dans les climats froids à tempérés humides. Mais la goéthite apparaît souvent en association avec tous les autres oxydes de fer communs. Dans les régions chaudes, elle est associée avec l'hématite, tandis que dans les climats plus froids la ferrihydrite et la lépidocrocite sont des partenaires fréquents (Cornell et Schwertmann, 2003). Lorsque la goéthite est distribuée de manière homogène dans le profil et qu'elle n'est pas masquée par la matière organique noire, la goéthite donne une couleur jaune-marron au sol. Elle peut être aussi concentrée sous forme de marbrures, de concrétions, de ferricretes et autres formes d'accumulation du fer. Il est difficile de dresser la liste exhaustive de tous les types de sols contenant de la goéthite puisqu'elle peut se former à la fois sous climats chaud et froid et en conditions plus ou moins humides. Les quelques exemples qui suivent illustrent la diversité de son occurrence.

Sols tropicaux

La goéthite est un constituant de base des sols rouges et jaunes tropicaux, en association avec la kaolinite, la gibbsite et l'hématite. Les principaux représentants de ces sols sont les ferralsols (Legros, 2007) et les acrisols (Fig. 82). La couleur jaune indique sa prépondérance par rapport à l'hématite rouge, ce qui ne signifie pas qu'elle est absente d'un sol rouge¹⁵. Par déshydratation à 250°C, la goéthite α -FeOOH peut se transformer en hématite Fe_2O_3 . Il n'est donc pas étonnant que la répartition des sols jaunes riches en goéthite par rapport aux sols rouges riches en hématites soit liée à l'humidité du sol en fonction de la latitude, de l'altitude, de la topographie, etc. De plus fortes précipitations favorisent la goéthite par rapport à l'hématite.

Ocres

En association avec la kaolinite translucide, la goéthite est le pigment de l'ocre jaune de Provence (Fig. 83).

Podzols et gleysols

En conditions oxydantes, la goéthite est très peu soluble, ce qui explique son accumulation dans les vieux sols tropicaux ayant subi l'altération pendant plusieurs millions d'années. Toutefois en conditions réductrices ou en présence de molécules organiques chélatantes, le fer peut se dissoudre sous la forme d'ions Fe^{2+} ou de complexes organo-métalliques (Cornell et Schwertmann, 2003). Il peut se déplacer en solution et reprécipiter plus loin. Ces phénomènes relativement rapides de dissolution et reprécipitation conduisent à des formes métastables du fer : ferrihydrite, lépidocrocite et fougérite. En condition à nouveau oxydante, elles sont toutes susceptibles de former de la goéthite dans le temps. La goéthite est donc souvent présente dans les sols où se trouvent ces trois formes métastables du fer. Ainsi par exemple, elle est associée à la ferrihydrite dans les podzols (cf. p°147) et à la fougérite et la lépidocrocite dans l'horizon de surface des gleysols (pseudogleys, cf. p°155).

Sols bruns

Dans les pays tempérés, l'altération de la plupart des roches conduit à l'extraction du fer des réseaux cristallins (Fe^{2+}) et son oxydation en Fe^{3+} au contact de l'oxygène de l'air (Legros, 2007). Il y a formation de goéthite et aussi association du fer et de l'argile en quantité plus ou moins grande de matière organique. Il en résulte un brunissement général qui est très visible en coupe, dans les carrières, où il intervient sur quelques décimètres ou mètres au sein de profils peu différenciés. Ces sols marron sont appelés sols bruns.



Fig. 82 – Projection selon le plan [001] de 3 plans différents d'oxygènes superposés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).



Fig. 83 – Falaise de sable ocreux jaune à Roussillon. Photo : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ocre>.



Fig. 84 – Le fleuve jaune est le deuxième plus long fleuve de Chine. Il doit son nom à ses eaux boueuses, colorées par la goéthite. Photo : <http://paradischina.blogspot.com/p/nature-beauty-in-china-waters.html>

¹⁵ Le rouge de l'hématite peut masquer le jaune de la goéthite

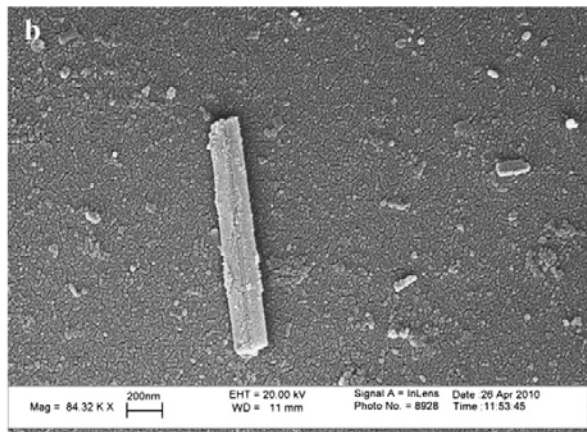


Fig. 85 – Particule de goéthite de forme aciculaire adsorbée sur un grain de sable. D'après Larrahondo et al. (2011).

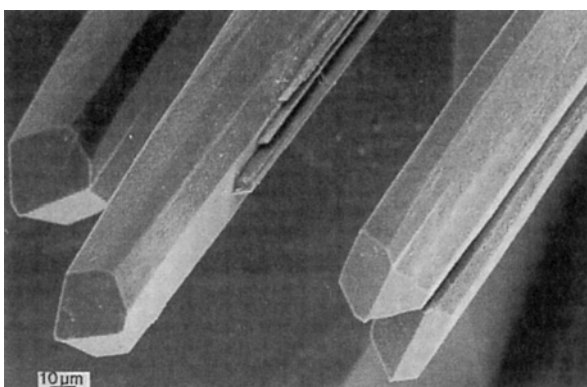


Fig. 86 – Enormes macrocristaux de goéthite formés en conditions hydrothermales dans une géode de quartz. Image de R. Giovanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

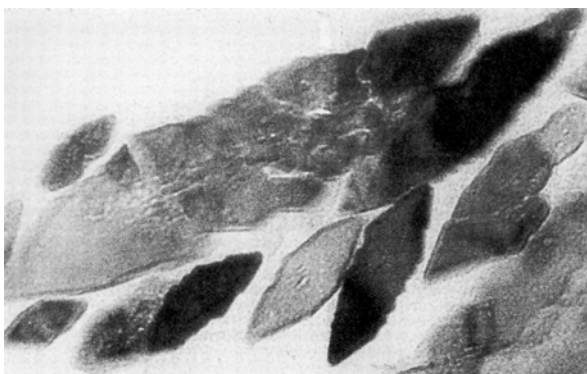


Fig. 87 – Images MET haute résolution montrant la section de cristaux de goéthite en forme de losange. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

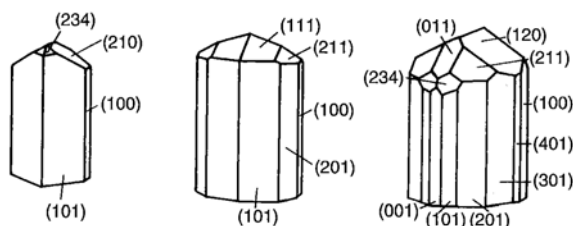


Fig. 88 – Différentes faces cristallines de cristaux de goéthite de plus en plus développés de gauche à droite. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Taille et morphologie des particules

Bien que la goéthite présente une gamme étendue de formes et de tailles (Cornell et Schwertmann, 2003), la morphologie classique est aciculaire¹⁶ (Fig. 85) : le cristal est allongé en forme d'aiguille ou de bâtonnet (Fig. 86) dont la section se rapproche d'un losange (Fig. 87). La longueur peut varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns, à l'image des énormes macrocristaux représentés sur la Fig. 86, formés en conditions hydrothermales dans une géode de quartz. Les cristaux sont allongés dans la direction [001] et souvent terminés par des faces [210] en biseau (Fig. 88). Prélot et al. (2003) étudient les faces cristallines de deux échantillons de goéthite différents (Fig. 89 et Fig. 90) et concluent que les faces principales sont [001], [101] dans le sens de la longueur, terminés par des faces [121] (Fig. 91). Pendant longtemps, il était admis, sur la base d'observation MET, que la forme du cristal de goéthite était parallélépipédique avec une section rectangulaire (Fig. 92). Il est fréquent de trouver dans la littérature des tentatives de modélisation des propriétés de surface basées sur cette morphologie erronée. Des particules en forme d'étoiles peuvent être observées lorsque deux (Fig. 93) ou plusieurs cristaux (Fig. 94) s'associent pour former une macle.

La taille des cristaux varie avec les conditions de croissance cristalline (Cornell et Schwertmann, 2003). Les particules de goéthite produites par oxydation de solutions de Fe^{2+} , mécanisme probable dans la nature, sont généralement beaucoup moins développées et leur taille est beaucoup plus petite (Longueur Cohérente Moyenne selon l'axe b : $LCM_b = 10$ nm) que celle des particules obtenues à partir de solutions alcalines de Fe^{3+} . Si de l'aluminium est incorporé dans la structure, ces cristaux deviennent extrêmement petits ($LCM_a = 5$ nm) et ne présentent aucune morphologie particulière. A pH basique (12) les cristaux sont à nouveau aciculaires ($LCM_a = 30$ nm) même s'ils contiennent de l'aluminium. Ils présentent néanmoins un désordre interne, et des étoiles sont fréquentes. Cette morphologie est aussi observée pour les goéthites naturelles des sols.

Les cristaux des oxydes de fer des sols sont généralement moins bien développés que ceux obtenus par synthèse en laboratoire (Cornell et Schwertmann, 2003). La taille des cristaux d'oxydes de fer dans les sols varie de quelques nanomètres à quelques dixièmes de microns. Une étude sur 256 goéthites de différents sols du monde (Schwertmann, 1988) donne un maximum pour la longueur cohérente moyenne (LCM) perpendiculaire au plan [101] pour la goéthite comprise entre 15-20 nm. Les goéthites des sols sont le plus souvent aciculaires, comme ceux de synthèse, et possèdent des défauts, des micropores et des contours dentelés (Cornell et Schwertmann, 2003). Des étoiles composées d'aiguilles ont été mises en évidence dans un sol rédoxymorphe¹⁷ ainsi que des cristaux en forme de fibre de 5 nm d'épaisseur dans un podzol. Souvent, les conditions compatibles avec la croissance cristalline sont si faibles qu'aucune morphologie particulière ne se développe et les particules irrégulières prédominent : la présence de goéthite ne peut pas être alors identifiée à partir de la morphologie des particules. Une situation similaire existe pour les hématites du sol : il est par exemple impossible de distinguer les goéthites des hématites lorsque toutes deux adoptent une forme sphéroïdale.

Des surfaces spécifiques comprises entre 45 et 110 m^2/g ont été évaluées pour des goéthites et hématites de 13 ferrasols brésiliens différents. Selon Cornell et Schwertmann (2003), les surfaces spécifiques des goéthites varient entre 50 et 200 m^2/g .

¹⁶ Du latin *acicula* : « petite aiguille »

¹⁷ En zone humide, le niveau changeant de la nappe avec les saisons provoque des conditions alternativement aérobies (riche en oxygène) et anaérobies (absence d'oxygène). L'horizon, qui présente à la fois des propriétés réductrices et oxydés (tâches ocre et gris bleu-vert) est dit rédoxymorphe (voir paragraphe x).

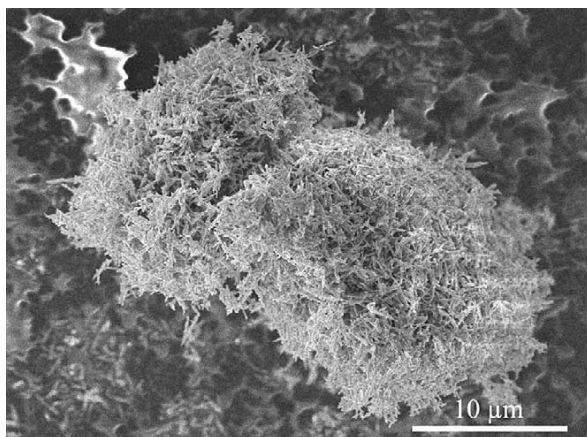


Fig. 89 – Agrégats d'aiguilles de goéthite étudiées par Prélot et al. (2003).

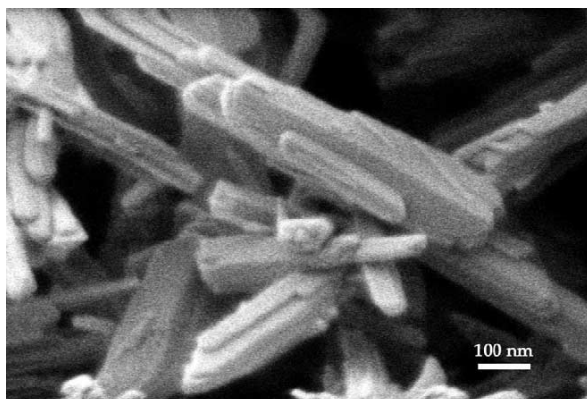


Fig. 90 – Particules de goéthite étudiées par Prélot et al. (2003).

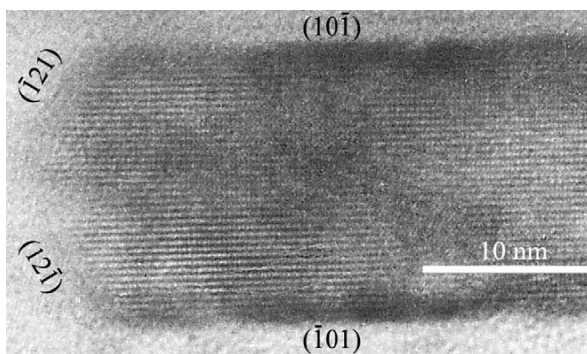
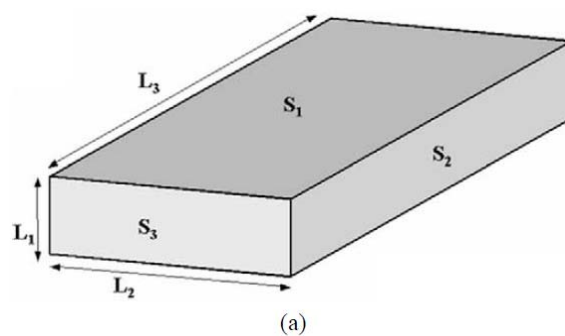
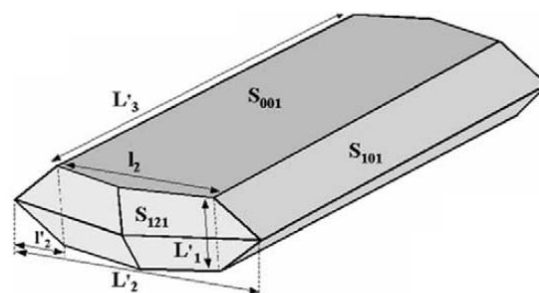


Fig. 91 – Image MET Haute Résolution d'une aiguille de goéthite terminée par des faces [121]. D'après Prélot et al. (2003).



(a)



(b)

Fig. 92 – (a) Conception erronée et simplifiée de la morphologie d'un cristal de goéthite en forme de parallélépipède. (b) Faces principales de cristaux de goéthite analysés par images MET Hautes Résolutions. D'après Prélot et al. (2003).



Fig. 93 – Macle formée de l'association de deux cristaux aciculaires délimités par des faces [101] et [210]. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

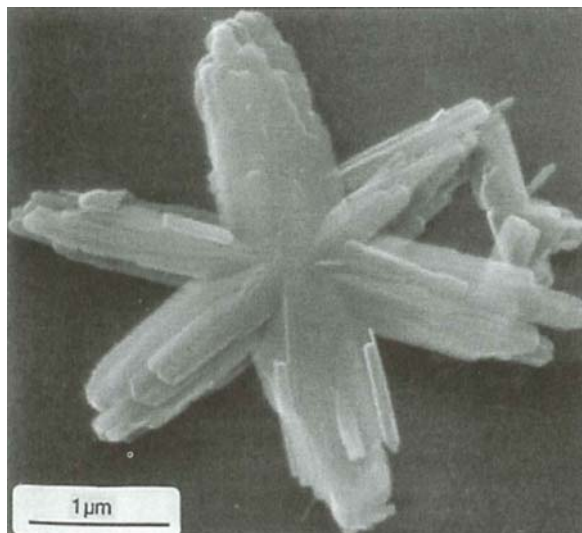


Fig. 94 – Macle de plusieurs cristaux de goéthite formant une étoile. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

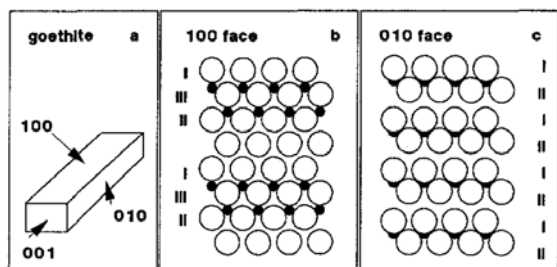


Fig. 95 – Interprétation erronée de la morphologie du cristal de goéthite, reprise ici par Hiemstra et al. (1989b) afin de déterminer la charge de surface par application du modèle MUSIC, d'après Hiemstra et al. (1989a).

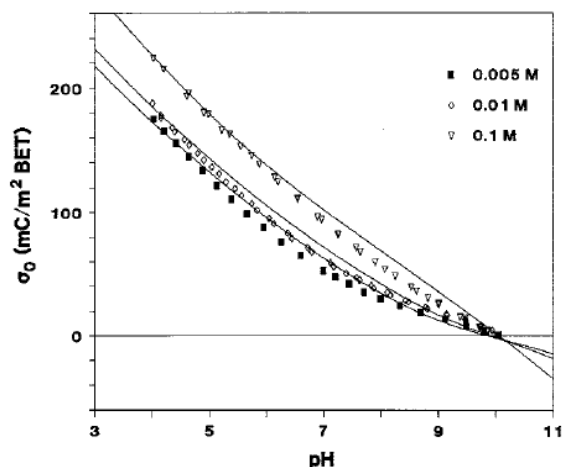


Fig. 96 – Variation de la charge de surface de particules de goéthite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel (NaNO_3) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC en se basant sur une morphologie erronée du cristal (Fig. 95). D'après Hiemstra et al. (1989b)

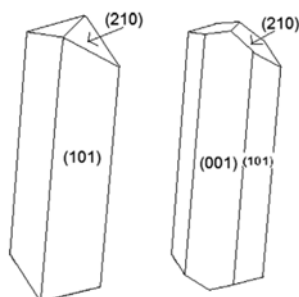


Fig. 97 – Morphologies simplifiées et correctes de cristaux de goéthite. D'après Villalobos et al. (2009)

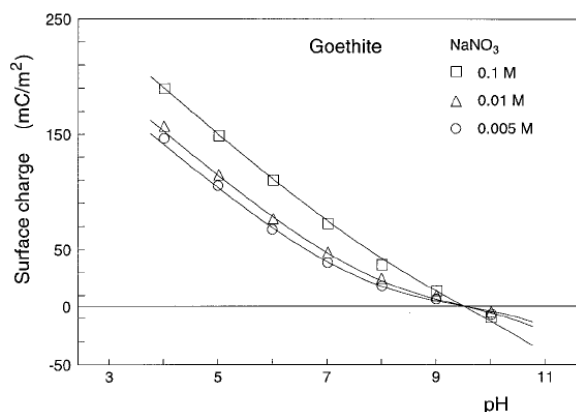


Fig. 98 – Variation de la charge de surface de particules de goéthite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel (NaNO_3) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC en se basant sur une morphologie correcte du cristal. D'après Hiemstra et Van Riemsdijk (1996).

Propriétés de surface

Pour comprendre les propriétés de surface de la goéthite, il est nécessaire de connaître les différentes faces du cristal et leurs contributions respectives à la charge globale de la particule. De nombreux chercheurs ont modélisé les propriétés de surface à partir d'une conception erronée de la forme du cristal, considérant celui-ci comme un parallélépipède allongé délimité par 3 faces [100], [010] et [001] (Fig. 95). Ainsi Hiemstra et al. (1989b) se basent sur cette morphologie pour appliquer leur célèbre modèle MUSIC (MUltiSite Complexation - Hiemstra et al., 1989a) aux propriétés de surface de la goéthite. Il est surprenant de constater que malgré cette erreur d'appréciation, les modèles donnent des résultats proches des valeurs expérimentales (Fig. 96). Les affinements du modèle (Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996; Venema et al., 1998; Gaboriaud et Ehrhardt, 2003) basés sur une morphologie correcte (Fig. 97) donnent également des valeurs proches des premiers résultats de Hiemstra et al. (1989b) : Fig. 98. Quel que soit le plan de clivage du cristal considéré, les propriétés de surface de la goéthite semblent donc relativement homogènes.

Des considérations cristallographiques indiquent que les sites hydroxyles de surface de la goéthite peuvent être coordonnés à un, deux ou trois atomes de fer sous-jacent (Fig. 99). Selon le modèle de Pauling, si $\frac{1}{2}$ charge positive est assignée à chaque liaison $^{18}\text{Fe}-\text{O}$, ces groupes OH simplement, doublement et triplement coordonnés portent respectivement une charge de $-1/2$, 0 et $+1/2$.

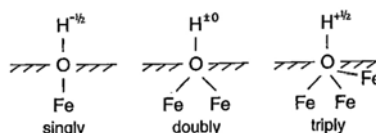


Fig. 99 – Charges portées par 3 groupes hydroxyles de surfaces différents mono-, di- et tricoordinés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

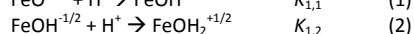
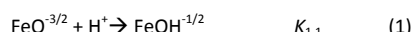
La densité globale de ces groupes dépend à la fois de la structure cristalline et de l'extension des différentes faces. Barron et Torrent (1996) ont calculé leur densité pour les faces les plus communes de la goéthite : [101], [210], [100] et [001] (Fig. 100).

Face	Singly coordinated groups/nm ²	Doubly coordinated groups/nm ²	Triply coordinated groups/nm ²
Goethite [101]	3.0	3.0	9.1
[210]	8.2	8.2	–
[100]	7.2	7.2	–
[001]	3.3	3.3	–

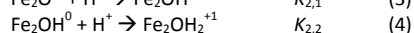
Fig. 100 – Densité de groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces cristallines les plus courantes de la goéthite. D'après Barron et Torrent (1996).

Chacun de ces groupes contribue à la charge globale par des réactions d'échange de protons avec la solution.

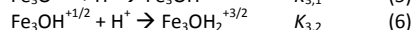
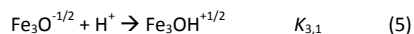
Pour les groupes monocoordinés :



Pour les groupes dicoordinés :



Pour les groupes tricoordinés :



¹⁸ La coordinence de fer Fe^{3+} en position octaédrique est égale à 6.

Les constantes d'équilibre de première protonation $K_{i,1}$ et de deuxième protonation $K_{i,2}$ sont appelées constantes d'acidité de surface. Par exemple, pour la deuxième réaction, $\log K_{1,2}$ correspond au pH pour lequel la concentration de sites $\text{FeOH}^{-1/2}$ est égale à celle des sites $\text{FeOH}_2^{+1/2}$: au-delà de ce pH, les $\text{FeOH}^{-1/2}$ sont majoritaires, en dessous, ils se protonent et la forme $\text{FeOH}_2^{+1/2}$ devient prédominante. En principe les sites monocoordinés peuvent se protoner en deux étapes consécutives. Cependant la très grande affinité des groupes $\text{FeO}^{-3/2}$ pour les protons, prédite par le modèle MUSIC, mène à la conclusion que seuls les groupes $\text{FeOH}^{-1/2}$ et $\text{FeOH}_2^{+1/2}$ peuvent exister dans les plages usuelles de pH. Inversement pour les sites tricoordinés, une deuxième étape de protonation est impossible car les 4 orbitales de l'oxygène sont occupées au sein des groupes $\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$. Seules les réactions (2), (3), (4) et (5) contribuent à la charge de surface. [Hiemstra et al \(1989b\)](#) donnent les valeurs suivantes pour les constantes d'acidité :

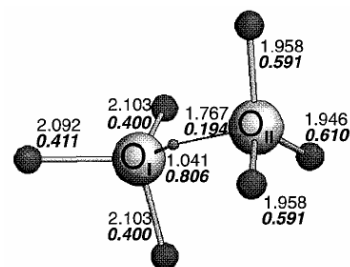
$$\begin{aligned}\log K_{1,2} &= 10.7 \\ \log K_{2,1} &= 13.7 \\ \log K_{2,2} &= -0.1 \\ \log K_{3,1} &= 4.3\end{aligned}$$

Ils concluent que les groupes dicoordinés n'existent que sous la forme neutre Fe_2OH^0 sur toute l'étendue du pH et ne participent pas à la charge de surface. Les groupes monocoordinés sont négativement chargés ($\text{FeOH}^{-1/2}$) au-dessus de pH 10.7 et positivement chargés ($\text{FeOH}_2^{+1/2}$) au-dessous. Pour les groupes tricoordinés, $\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$ est majoritaire au-dessus de pH 4.3 et se transforme en $\text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$ au-dessous. En se basant sur la forme parallélépipédique erronée du cristal de goéthite, ils déduisent un Point de Charge Nulle de 9.5 ([Fig. 96](#)) qui correspond à leurs valeurs expérimentales. Plus tard, ils arrivent à une conclusion similaire pour un cristal délimité par les faces [101] et [210] ([Fig. 98](#)).

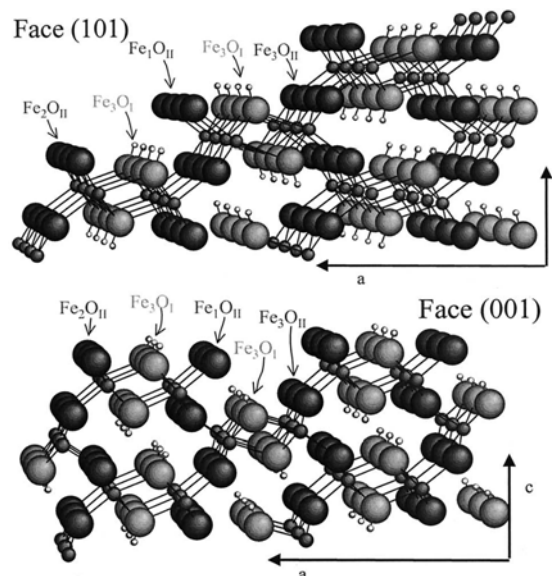
Pus tard, [Venema et al. \(1998\)](#) distinguent les sites oxygènes de type O_I et les oxygènes de type O_{II} en substituant le concept de valence formelle de Pauling à celui de valence de liaison actuelle de Brown. Si dans le premier cas les charges sont uniformément réparties entre les anions et les cations, dans le cas de la valence de liaison actuelle, la charge reçue par un atome d'oxygène d'un cation environnant dépend de la longueur de la liaison ([Fig. 101](#)). Ainsi un oxygène O_I ne reçoit pas $\frac{1}{2}$ charge de chacun des 3 atomes de fer environnant mais une charge inférieure (0.400, 0.400 et 0.411). Inversement un oxygène O_{II} (pour lequel les 3 atomes de fer sont plus proches que précédemment) reçoit une charge supérieure à $\frac{1}{2}$ (0.610, 0.591 et 0.591).

Les oxygènes de surface O_I et O_{II} n'ont donc pas la même réactivité. Une analyse détaillée de la surface sur les plans [101] et [001] ([Fig. 102](#)) montre l'existence de 4 groupes différents : Fe_1O_{II} pour les sites monocoordinés, Fe_2O_{II} pour les sites dicoordinés, Fe_3O_I et Fe_3O_{II} pour les sites tricoordinés. Les constantes d'acidité et la densité de ces groupes de surface pour la face [101] sont données sur la ([Fig. 103](#)) : la différence de constante d'acidité entre les groupes triplement coordonnés de type Fe_3O_{II} et Fe_3O_I est flagrante. [Venema et al. \(1998\)](#) calculent ainsi un PCN de 9,5 et mesurent une valeur expérimentale légèrement inférieure de 9,3 ([Fig. 104](#)).

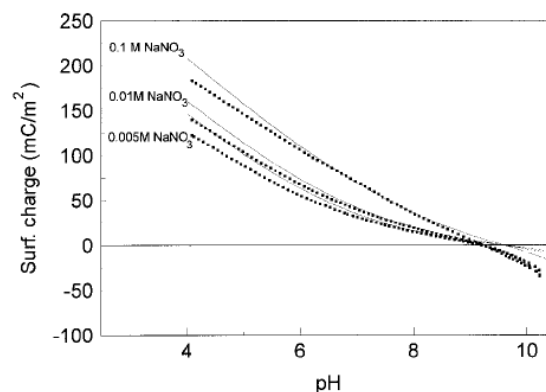
[Fig. 103](#) – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tricoordinés sur la face [101]. D'après [Venema et al. \(1998\)](#).



[Fig. 101](#) – Répartition de la charge entre les atomes de fer, les oxygènes O_I et O_{II} et le proton en fonction de la longueur de liaisons d'après la valence actuelle de Brown. D'après [Venema et al. \(1998\)](#).



[Fig. 102](#) – Mise en évidence de 4 groupes de surfaces différents présents à la fois sur la face [101] (en haut) et sur la face [001] (en bas). D'après [Gaboriaud et Ehrhardt \(2003\)](#).



[Fig. 104](#) – Variation de la charge de surface de particules de goéthite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel (NaNO_3) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC (lignes). D'après [Venema et al. \(1998\)](#).

Goéthite 110 face

Type of group	N_S (sites/nm ²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ $\log K_{H2}$
Fe_1O_{II}	3.03	1.946 1.767	0.610 0.194	0 0 1 1	2 2 1 1	19.6 7.7
Fe_2O_{II}	3.03	1.958 1.958	0.591 0.591	0 1	1 0	12.3 0.4
Fe_3O_{II}	3.03	1.958 1.946 1.946	0.591 0.610 0.610	0	1	-0.2
Fe_3O_I	6.06	2.092 2.103 2.103	0.411 0.399 0.399	0	1	11.7

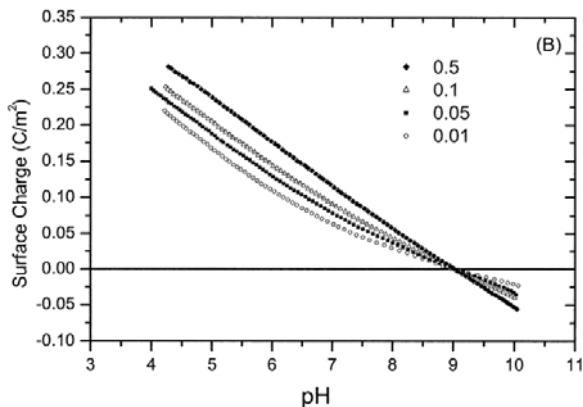


Fig. 105 – Variation de la charge de surface de particules de goethite (G49) présentant 70% de face [001] et 30% de [101] en fonction du pH pour 4 concentrations en sel (NaNO₃) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

Gaboriaud et Ehrhardt (2003) affinent l'approche de Venema et al. (1998) basée sur la valence de liaison actuelle de Brown mais en utilisant des paramètres de longueurs de liaisons légèrement différents. Ils étudient l'influence de la morphologie des cristaux sur la charge de surface à partir de deux échantillons de goethite différents, en s'intéressant en particulier à l'extension de la face [101] par rapport à la face [001]. La Fig. 102 fait apparaître les sites mono-, di- et tricoordinés sur ces 2 faces. A l'aide du modèle multisite (MUSIC), ils calculent les constantes d'acidité pour les 4 groupes de surface sur les faces [101] et [001] (Fig. 105 et Fig. 106). Leur modélisation indique un PCN de 8,9 pour la face [001] et un PCN de 9,2 pour la face [101]. Ces valeurs théoriques s'accordent parfaitement à leurs mesures expérimentales par titration potentiométrique : PCN de 9,0 pour la goethite (G49 - Fig. 105) présentant 70% de [001] et 30% de [101], PCN de 9,1 pour celle (G95 - Fig. 106) présentant 30% de [001] et 70% de [101]. Ces différentes morphologies ont donc un impact relativement faible sur le PCN. Les Fig. 105 et Fig. 106 montrent cependant que la charge est globalement plus importante pour la goethite G49 que pour la goethite G95 en raison de la plus grande densité de sites sur la face [001].

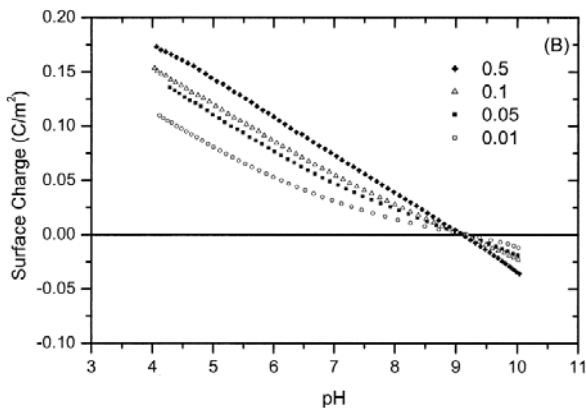


Fig. 106 – Variation de la charge de surface de particules de goethite (G95) présentant 30% de face [001] et 70% de [101] en fonction du pH pour 4 concentrations en sel (NaNO₃) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

	N_s (sites/nm ²)	s	$m + n$	m	n	Log $K_{i,1}$	Log $K_{i,2}$	Dominant	
Fe ₃ O _I	6.06	0.411, 0.399, 0.399	1	0	1	11.7		Fe ₃ O _I H ^{+1/2}	
Fe ₃ O _{II}	3.03	0.591, 0.610, 0.610	1	0	1	-0.2		Fe ₃ O _{II} H ^{-1/2}	
Fe ₂ O _{II}	3.03	A	0.591, 0.591	1	0, 1	1, 0	12.3	0.4	Fe ₂ O _{II} H ⁰
		B	0.591, 0.591	2	0, 1	2, 1	8.3	-3.6	Fe ₂ O _{II} H ⁻¹ , Fe ₂ O _{II} H ⁰
Fe ₁ O _{II}	3.03	1	0.610	3	0, 1	3, 2	15.6	3.7	Fe ₁ O _{II} H ^{-1/2}
		2	0.610	2	0, 1	2, 1	19.6	7.7	Fe ₁ O _{II} H ₂ ^{+1/2} , Fe ₁ O _{II} H ^{-1/2}
		3	0.610	1	0, 1	1, 0	23.6	11.7	Fe ₁ O _{II} H ₂ ^{+1/2}

Fig. 107 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tricoordinés sur la face [101]. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

	N_s (sites/nm ²)	s	$m + n$	m	n	Log $K_{i,1}$	Log $K_{i,2}$	Dominant	
Fe ₃ O _I	6.68	0.411, 0.399, 0.399	1	0	1	11.7		Fe ₃ O _I H ^{+1/2}	
Fe ₃ O _{II}	3.34	0.591, 0.610, 0.610	1	0	1	-0.2		Fe ₃ O _{II} H ^{-1/2}	
Fe ₂ O _{II}	3.34	C	0.610, 0.610	1	0, 1	1, 0	11.5	-0.4	Fe ₂ O _{II} H ⁰
		D	0.610, 0.610	2	0, 1	2, 1	7.5	-4.3	Fe ₂ O _{II} H ⁻¹ , Fe ₂ O _{II} H ⁰
Fe ₁ O _{II}	3.34	1	0.591	3	0, 1	3, 2	16.0	4.1	Fe ₁ O _{II} H ^{-1/2}
		2	0.591	2	0, 1	2, 1	19.9	8.0	Fe ₁ O _{II} H ₂ ^{+1/2} , Fe ₁ O _{II} H ^{-1/2}
		3	0.591	1	0, 1	1, 0	23.9	12.0	Fe ₁ O _{II} H ₂ ^{+1/2}

Fig. 108 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tricoordinés sur la face [001]. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

De manière générale, les Points de Charges Nulles de la goéthite relevés dans la littérature varient entre 7.0 et 9.5 (Davis et Leckie, 1978a, 1978b; Yates, 1975; Hsi et Langmuir, 1985; Schwertmann et al., 1985; Hayes et Leckie, 1987; Zeltner et Anderson, 1988; Hiemstra et al., 1989a; Lövgren et al., 1990; Lumsdon et Evans, 1994; Van Geen et al., 1994; Hiemstra et al., 1996; Strauss et al., 1997a, 1997b; Venema et al., 1998; Villalobos et Leckie, 2000; Gaboriaud et Ehrhardt, 2003). D'après les modélisations présentées précédemment, il semble que le PCN est plus proche de 9.0 que de 7.0, les valeurs les plus basses étant sans doute liées à l'adsorption de carbonates sur les groupes de surfaces qui abaissent le PCN. Zeltner et Anderson (1988) étudient par exemple l'effet l'adsorption de CO_2 sur le Point de Charge Nulle de suspensions de goéthite à la fois pour des suspensions non purgées et purgées à l'azote N_2 . Les goéthites non purgées présentent un PCN de 8.1 tandis que les goéthites purgées pendant 2 mois présentent un PCN de 9.0. Ces résultats sont interprétés par l'adsorption de CO_2 dans les sillons de la face 001.

Les mesures de mobilités électrophorétiques donnent des Points Isoélectriques relativement proches des résultats obtenus par titration potentiométrique (Fig. 109). La goéthite est donc chargée positivement sauf à pH basique. L'image MET de la Fig. 110 montre ainsi des particules d'or colloïdal chargées négativement adsorbées à la surface d'aiguilles de goéthite.

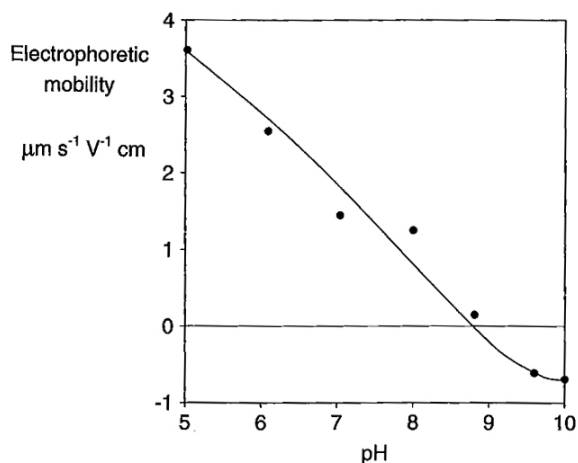


Fig. 109 – Mobilité électrophorétique de particules de goéthite dans une solution de 0,01 M de NaNO_3 . D'après S. Glasauer dans Cornell et Schwertmann (2003).

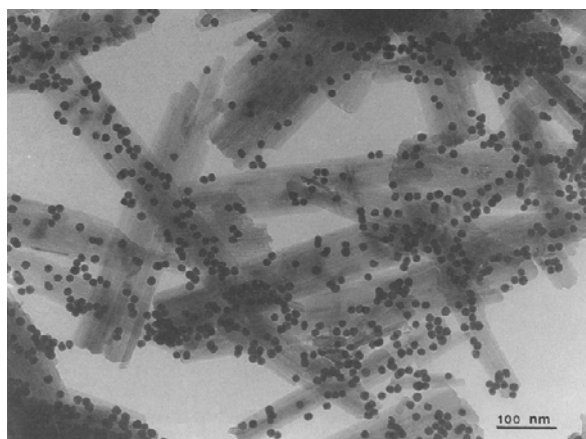


Fig. 110 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules de goéthites (pH 5.6 - 0.025 M NaNO_3). D'après Enzweiler et Joekes (1992).



Fig. 111 – L'hématite est un oxyde de fer de couleur rouge vif, constituant de base de l'ocre rouge du Roussillon en association avec la kaolinite incolore. Photo : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ocre>.

Hématite

Structure cristallographique

Du grec *haima* (= sang), en raison de sa couleur rouge vif (Fig. 111), l'hématite est constituée d'un empilement de plans d'oxygènes de type hexagonal compact (Cornell et Schwertmann, 2003). Entre ces plans, deux tiers des sites octaédriques sont remplis par des atomes de fer Fe^{3+} (Fig. 112). En représentation octaédrique, des anneaux de 6 octaèdres, au centre desquels se trouve un site vacant, forment des couches dioctaédriques (Fig. 113). Chaque octaèdre partage des arêtes avec 3 octaèdres voisins situés dans la même couche dioctaédrique et une face avec un octaèdre d'une couche voisine, situé dessus ou dessous (Fig. 114).

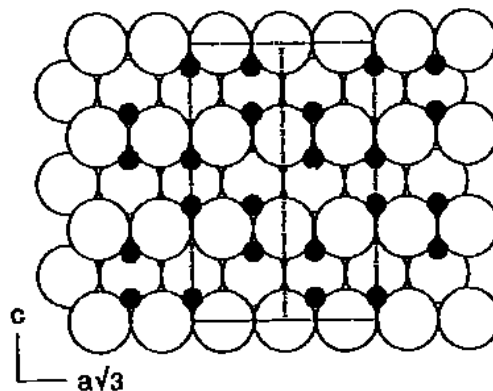


Fig. 112 – Structure atomique de la goethite. Empilement hexagonal compact d'anions oxygènes entre lesquels des atomes de fer Fe^{3+} remplissent 2/3 des sites octaédriques. Vue en coupe dans la direction (010). D'après Cornell et Schwertmann (2003).

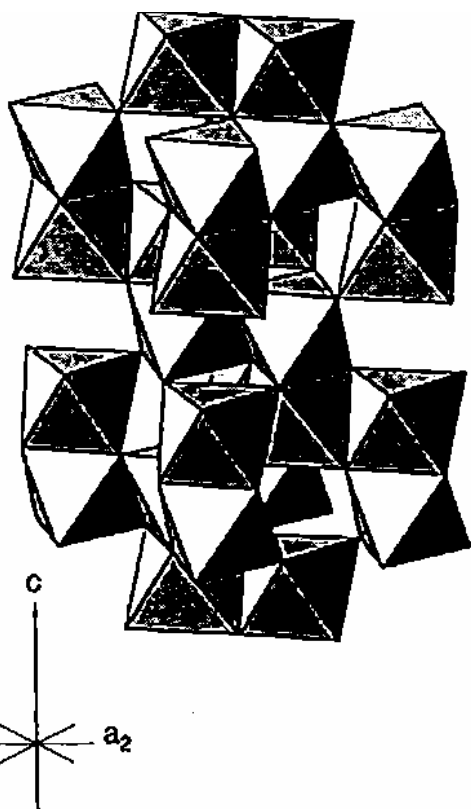


Fig. 114 – Chaque octaèdre est relié par une face à un octaèdre de la couche du dessus ou du dessous : cette configuration rare crée une forte répulsion entre les 2 atomes de fer. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

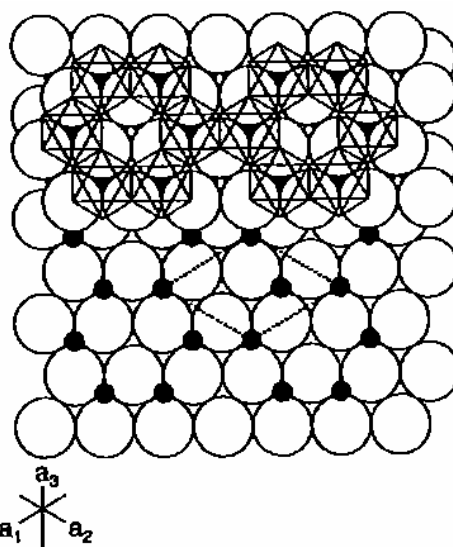


Fig. 113 – Projection selon le plan [001] de 2 plans différents d'oxygènes superposés formant une couche dioctaédrique. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Occurrence dans la nature

L'hématite, qui possède une stabilité thermodynamique similaire à celle de la goethite, est le deuxième oxyde de fer le plus fréquent dans les sols, mais, contrairement à la goethite, elle se limite essentiellement aux climats chauds tropicaux et subtropicaux (Cornell et Schwertmann, 2003) : elle est largement représentée dans les sols tropicaux classés sous la dénomination de ferralsols et d'acrisols, et couramment appelés latérites (Fig. 115). Elle se forme dans les horizons aérobies et peut se trouver aussi dans certains sols méditerranéens, appelés sols fersiallitiques ou sols rouges méditerranéens (Fig. 116). Généralement absente des régions froides et tempérées, elle est néanmoins présente dans des sols

développées à une époque plus ancienne sous un climat tropical chaud et humide : c'est par exemple le cas des ocres du Roussillon (Fig. 117). L'hématite est très rarement le seul oxyde dans un sol, mais est associée en plus ou moins grande proportion avec la goéthite. Le ratio $Hm/(Hm+Gt)$ varie entre 0 et 0,9. Les sols de ces régions sont souvent rouge vif, car la couleur rouge de l'hématite masque le jaune de la goéthite. A l'échelle du globe, une ligne qui sépare les sols riches en goéthite aux plus hautes latitudes de ceux riches en hématites aux basses latitudes peut être tracées sur les deux hémisphères. La position exacte de cette ligne n'est pas établie. Pour l'hémisphère Nord, elle passe par le sud de la Chine, le sud de l'Europe et le sud des Etats-Unis. A cette répartition géographique se surimpose une autre répartition climatique liée à l'altitude. A haute altitude, les sols sont dénués d'hématite, tandis que les sols riches en hématite prédominent à basse altitude. En résumé, la proportion de goéthite s'accroît lorsque les températures baissent et que les précipitations augmentent. A une plus petite échelle, de telles transitions hematite/goéthite s'observent pour un même « macroclimat » sur ce que l'on appelle des *toposéquences* (Fig. 117 et Fig. 118). Bien que le macroclimat favorise la formation d'hématites, des sols rouges situés sur un terrain sec en pente se transforme en sols jaunes en bas de dépressions plus humides. Ces toposéquences sont très courantes en climat tropical. A plus petite échelle encore, au sein d'un même profil, il est fréquent d'observer un sol jaune riche en goéthite en surface qui devient rouge et riche en hématite en profondeur. A plus petite échelle encore, Tardy et Nahon (1985) et Trolard et Tardy (1987) ont prédit que les très petits pores, où l'activité de l'eau est réduite, favorise l'apparition d'hématite par rapport à la goéthite. Toutes ces observations mettent en évidence le fait que les conditions de formation des oxydes à différentes profondeurs au sein du profil varient avec l'activité biologique, la présence de matière organique, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, l'hydrologie, etc.

Goethite		Hematite
Higher latitude	Macro	Lower latitude
	S	
Humid rain forest without dry periods		Savannah with dry periods
	C	
Lower parts of a toposequence		Upper parts of a toposequence
	A	
Topsoils		Subsoils
	L	
Low Fe (acid) rocks, soft limestones		High-Fe (basic) rocks, hard limestones
	E	
	Micro	

Fig. 117 – Occurrence de la goéthite par rapport à l'hématite à différentes échelles produisant des conditions plus ou moins humides. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Il est généralement admis que la ferrihydrite (cf. p^o146) est un précurseur nécessaire de l'hématite dans les conditions usuelles du sol. Les expériences de synthèse en laboratoire montrent que la formation d'hématite à partir de ferrihydrite est la seule possible à température ambiante et aux pH du sol. Ceci n'est toutefois pas confirmé par les analyses de sols qui montrent que l'hématite n'est généralement pas associée avec la ferrihydrite mais avec d'autres oxydes, essentiellement la goéthite.

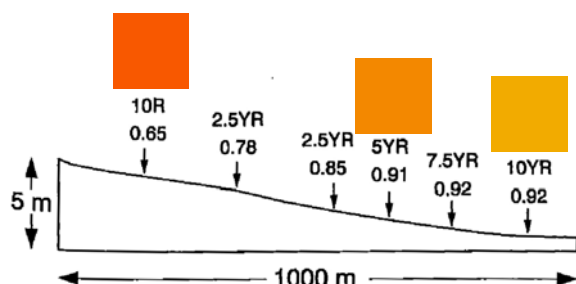


Fig. 118 – Couleurs des sols (notation de Munsell) et rapports goéthite/(goéthite+hématite) sur une toposéquence des Malawi. D'après Karim et Adams (1984).



Fig. 115 – Terre latéritique rouge utilisée par les femmes Kassena pour la réalisation de surfaces décorées à Tiebele, au Burkina-Faso.

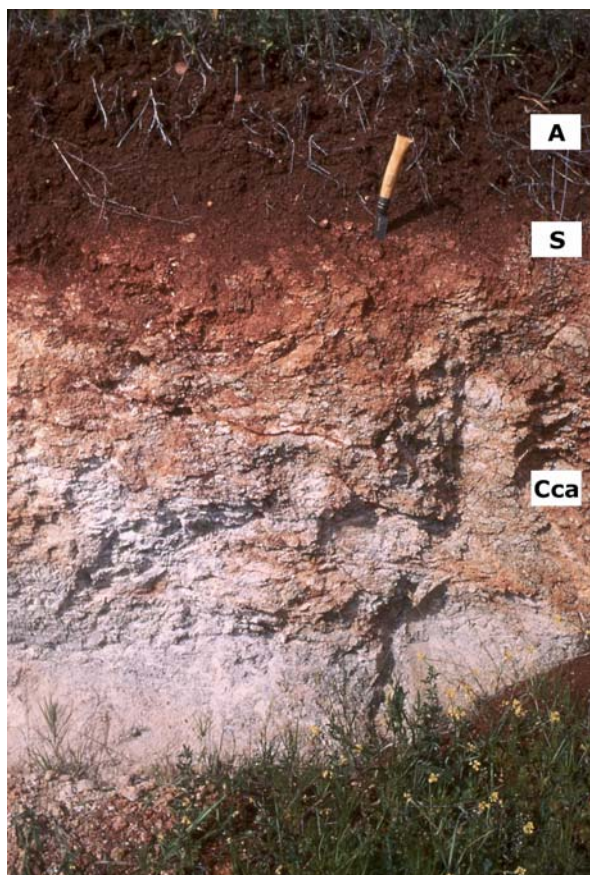


Fig. 116 – Sol rouge méditerranéen sur roche calcaire, Espagne. Photo : Alain Ruellan.

www.inra.fr/internet/Hebergement/afes/Ressources/photos/sol204.php

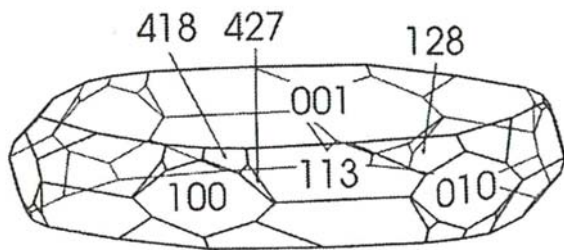


Fig. 119 – Le cristal d'hématite se présente généralement sous la forme de plaquettes. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

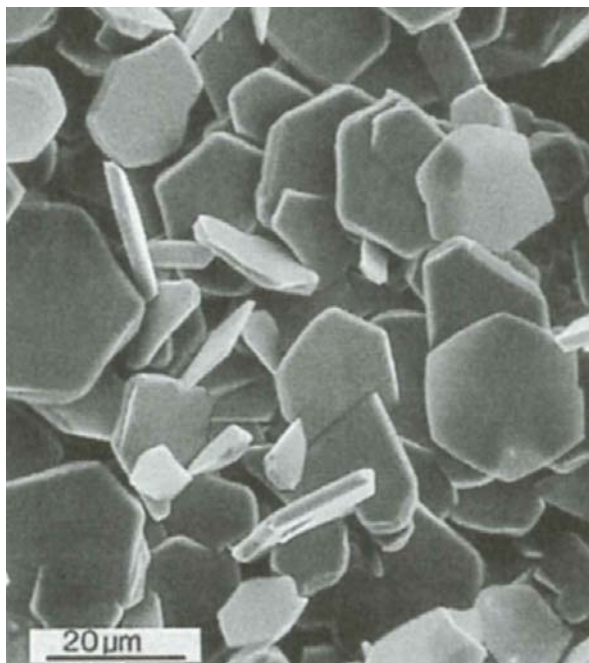


Fig. 120 – Grands cristaux d'hématites « micacées » (faisant penser à des plaquettes d'argiles) obtenus par synthèse hydrothermale (0,04 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en présence de 1.0 M d'acétate de sodium, 0.2 M de triéthanolamine et 0.1 M de NaOH à 250°C. D'après Matijevic (1980).

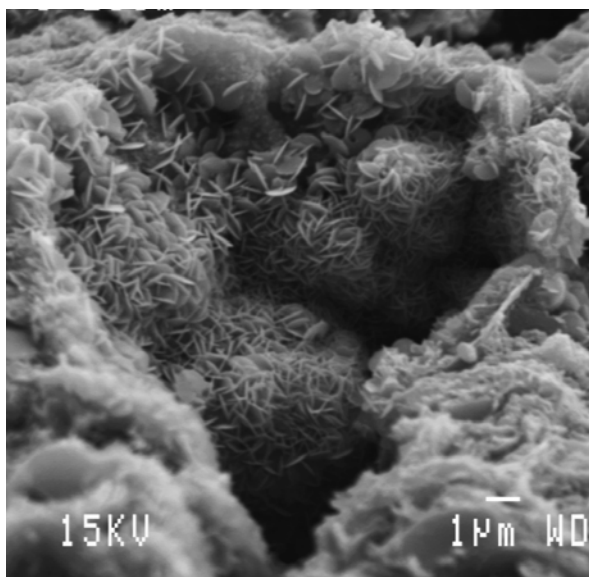


Fig. 121 – Cœur capitonné d'oxydes de fer logé dans sa matrice de kaolinite dans une cuirasse latéritique africaine (Kaya, Burkina Faso). Les hématites prennent la forme de roses des sables. D'après Dequincey et Liewig (2007).

Taille et morphologie des particules

Les cristaux d'hématite prennent généralement la forme de plaquettes dont l'épaisseur est variable et qui peuvent être hexagonales, rondes ou de contours irréguliers (Cornell et Schwertmann, 2003). Ces cristaux plats ont pour faces principales le plan [001] (Fig. 119) et sont parfois surnommés hématites micacées lorsqu'elles sont peu épaisses (Fig. 120), en raison de la similitude de forme avec les argiles plaquettaires. Des macles peuvent se former sur ce plan [001]. Les hématites agrégées prennent alors l'aspect de roses de sable, comme cela peut être observées dans la cuirasse latéritique de sols tropicaux (Fig. 121 et Fig. 122). La structure atomique de l'hématite impose un effet directionnel plus faible que dans le cas de la goéthite, de sorte que la morphologie des particules peut facilement être modifiée. Une grande variété de formes cristallines a été synthétisée en laboratoire (Fig. 123), mais dans la plupart des cas les plans qui délimitent le cristal n'ont pas été identifiés. Les hématites de synthèse peuvent prendre la forme de plaquettes, de disques, de bâtonnets, d'aiguilles, de particules fusiformes, de sphères, d'ellipsoïdes, de doubles ellipsoïdes, de rhomboèdres, d'étoiles, de cubes et de cacahuètes (Fig. 123). En l'absence d'additifs, les plaquettes hexagonales et les rhomboèdres prédominent. Les morphologies variées de particules d'hématite résultent souvent de phénomènes temporaires d'adsorption de molécules complexantes sur certaines faces cristallines (Jolivet et al., 1994). Les travaux de Matijevic (Matijevic, 1980; Matijevic et Scheiner, 1978) illustrent remarquablement ces phénomènes. Il est en général difficile de prévoir et d'interpréter l'effet des conditions expérimentales (pH, température, concentration, nature de l'anion...) sur la morphologie des particules car les facteurs qui contrôlent la croissance privilégiée de certaines faces cristallines sont difficiles à appréhender. Les travaux de Matijevic montrent que l'anisotropie des cristaux est d'autant plus marquée que le pouvoir complexant de l'anion est important : pseudosphères en présence de Cl^- , étoiles en présence de ClO_4^- , ellipsoïdes en présence de NO_3^- , fuseaux très allongés en présence de H_2PO_4^- . Les faces les plus complexées doivent être les moins aptes à fixer la matière au cours de la croissance des particules et ce sont donc elles qui auront la plus grande extension. Partant d'une solution où le fer est en solution, à pH très acide par exemple, des particules solides peuvent être obtenues en augmentant le pH. La méthode la plus classique consiste à ajouter une base. Lors de l'addition d'une goutte de base dans la solution, un fort gradient de pH existe localement autour de la goutte car le temps de mélange et l'homogénéisation de la solution autour de la goutte est relativement lent par rapport à la vitesse d'échange de protons avec le complexe aquo $\text{Fe}[\text{H}_2\text{O}]_6$, responsable de la nucléation. Avant d'atteindre l'équilibre, une collection d'espèces possédant des réactivités propres est formée. La précipitation s'effectue de manière anarchique, aussi bien dans le temps que dans l'espace, et il en résulte la formation de particules de nature et de taille très disparates.

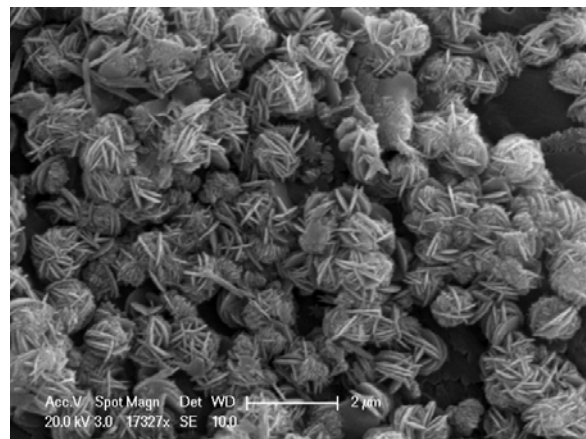


Fig. 122 – Hématites en forme de roses des sables dans une latérite (Cheras, Kuala Lumpur, Malaysia). Photo : www.minersoc.org/pages/gallery/claypix

Au lieu de modifier brutalement la composition chimique de la solution, il est préférable d'augmenter le pH de manière homogène. Ceci peut être réalisé en générant la base par chauffage au sein de la solution. Par exemple, avec l'élévation de la température, les molécules d'eau se dissocient et forment des bases : on parle de thermohydrolyse. Certaines molécules instables thermiquement, comme l'urée, peuvent aussi être utilisées. La vitesse de la thermohydrolyse peut être ajustée par la température, ce qui permet un meilleur contrôle de la nucléation. Les particules obtenues présentent une grande homogénéité de taille. La thermohydrolyse de solutions de chlorure ferrique forme initialement des particules d'akaganéites β -FeOOH. A concentration en fer comprise entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $4 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹, elles se transforment lentement par dissolution-cristallisation en hématites sphériques ou ellipsoïdales. Les ions chlorures ne sont pas suffisamment complexants pour orienter la croissance de particules très anisotropes. La taille et la morphologie des particules d'hématite dépendent alors de la taille et de l'agrégation des particules initiales de β -FeOOH qui servent de support à la nucléation hétérogène. En présence de nitrates (solutions de FeNO_3), la thermohydrolyse conduit d'abord à de la goéthite α -FeOOH qui induit ensuite la cristallisation du reste du fer en solution sous forme d'hématite. La morphologie ellipsoïdale de l'hématite obtenue résulte d'un effet « gabarit » dû à la goéthite initialement formée, qui induit la nucléation hétérogène et la croissance de l'hématite sur un noyau allongé de goéthite (Fig. 124). Un phénomène analogue est responsable de la formation d'hématite en double ellipsoïde observée sur la Fig. 123 : les particules initiales de β -FeOOH servent de support à la nucléation hétérogène d'hématite. En présence de phosphate, les particules d'hématites obtenues sont très allongées, en forme de fuseau. De faibles quantités de citrate induisent la formation de particules de morphologie contrôlée (cubique) par thermohydrolyse de solutions de chlorure ferrique.

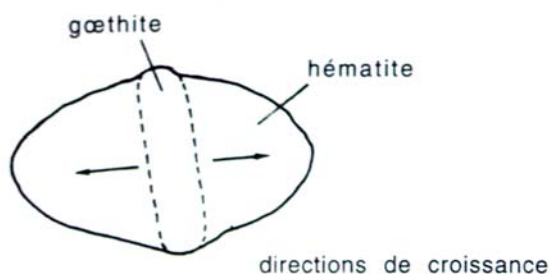


Fig. 124 – La forme ellipsoïdale résulte de la nucléation hétérogène et de la croissance de l'hématite sur un précurseur de type goéthite. D'après Jolivet et al. (1994).

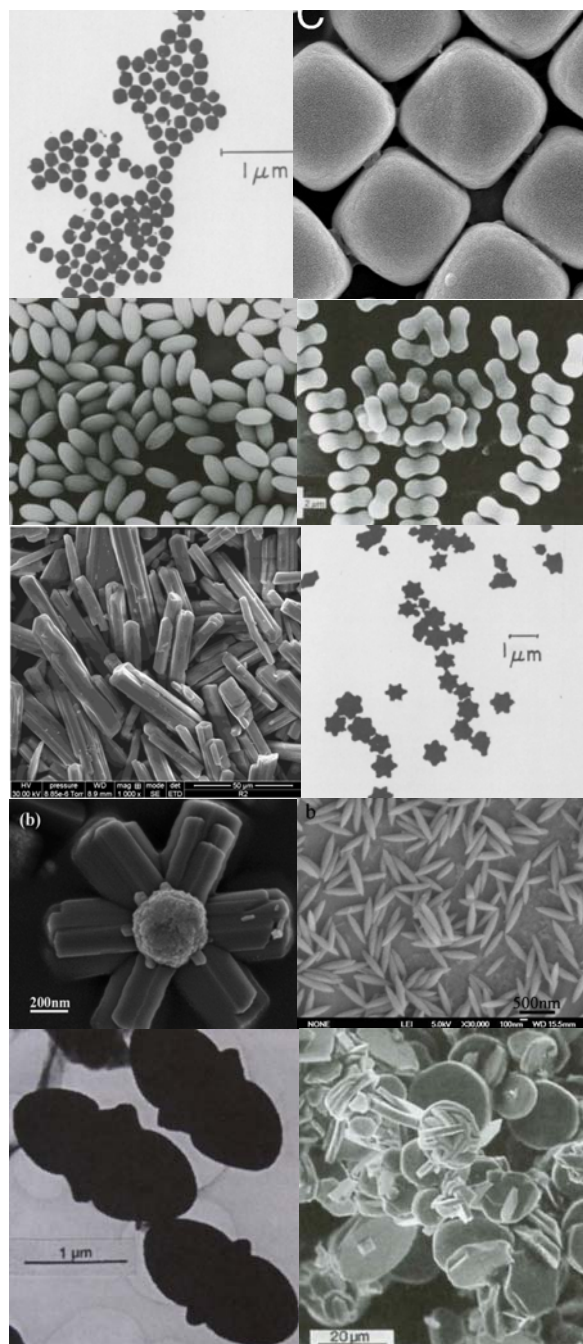


Fig. 123 – Grande diversité de morphologies de particules d'hématites synthétisées en laboratoire : (a) - pseudosphères (Matijevic et Scheiner, 1978), (b) - cubes (Sacanna et Pine, 2011), (c) - ellipsoïdes (Sugimoto et al., 1998), (d) - en forme de cacahuètes (Sugimoto et al., 1993), (e) - bâtonnets (Gupta et al., 2011), (f) - étoiles (Matijevic et Scheiner, 1978), (g) - étoile (Song et al., 2009), (h) - fusiforme (Xuan et al., 2007), (i) - double ellipsoïdes (Bailey, 1993), (j) - Disques (Matijevic, 1980).

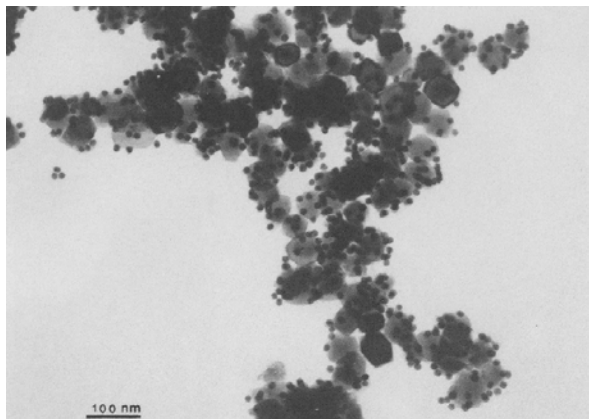


Fig. 125 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules d'hématites. pH 6.2 - 0.01 M NaNO₃. D'après Enzweiler et Joeke (1992).

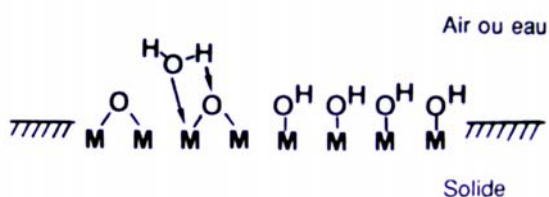


Fig. 126 – Couche d'hydroxyles à la surface de l'hématite résultant de la chimisorption de molécules d'eau. D'après Jolivet et al. (1994).

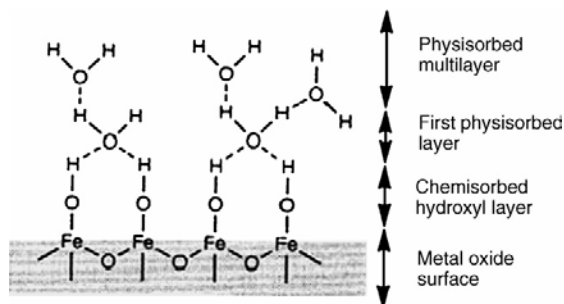


Fig. 127 – Tapis d'hydroxyles chimisorbés surmontés par les premières couches d'eau physisorbées constituant la couche compacte de Stern. D'après Tsui et al. (2007).

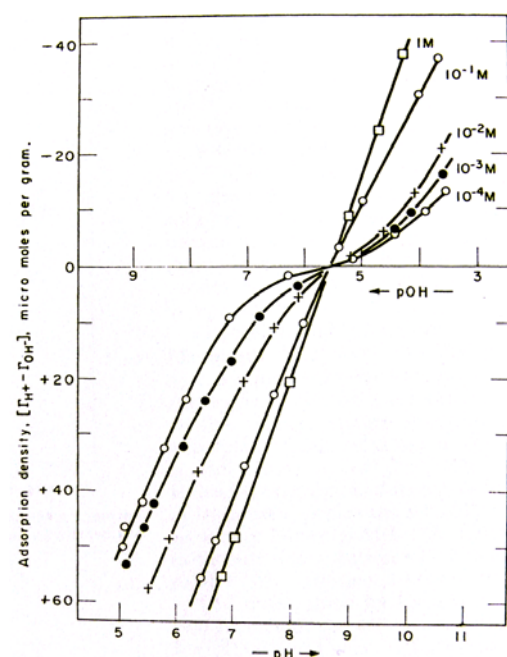


Fig. 128 – Premières courbes de titrage protométrique réalisées sur des oxydes d'hématites. D'après Parks et De Bruyn (1962).

Propriétés de surface

Comme tous les oxydes et oxyhydroxydes de fer, à l'exception des rouilles vertes, les particules d'hématites ne présentent pas de charges permanentes. Leur charge de surface est entièrement contrôlée par des réactions d'échanges de protons entre la solution et les groupes oxygénés de surface. Les particules présentent donc une charge variable avec le pH et la force ionique. Elles sont le plus souvent positivement chargées, de pH acide jusqu'à des pH légèrement basiques : la Fig. 125 montre ainsi l'adsorption de particules négativement chargées d'or colloïdal sur des cristaux d'hématites. L'or se fixe de manière relativement homogène sur les cristaux d'hématites, ce qui montre une certaine homogénéité de la charge des différentes faces cristallines. Leur réactivité de surface provient du fait que la structure atomique de la surface des particules d'hématite est différente de leur structure interne. Si le cœur des particules est constitué uniquement d'atomes de fer et d'oxygène, l'extérieur s'altère dans l'atmosphère ou en milieu aqueux, de sorte qu'une couche d'eau se fixe chimiquement (chimisorption) aux oxygènes de surface (Fig. 126). Cette surface est donc recouverte d'un tapis d'hydroxyles, comme dans le cas de la goethite et des autres oxyhydroxydes de fer. Ce tapis d'hydroxyles est appelé parfois couche d'eau chimisorbée, par opposition aux couches de molécules d'eau liées à ces hydroxyles par des liaisons hydrogènes, et appelées couches d'eau physisorbées (Fig. 127). Les particules d'hématite acquièrent leur charge par des réactions de protonation ou déprotonation des groupes hydroxyles de surface.

Comme pour toutes particules à charges variables, les deux questions centrales à résoudre pour comprendre les propriétés de surface de l'hématite sont :

1. à quel pH la charge des sites négatifs annule celle des sites positifs (Point de Charge Nulle ou Point isoélectrique) ?
2. quelle est la variation de la densité de charge en fonction de la force ionique lorsque l'on s'écarte du PCN vers des pH plus bas ou plus élevés ?

Parks et De Bruyn (1962) sont les premiers à avoir effectué la détermination expérimentale du PCN de particules d'hématites par titration potentiométrique (Fig. 128) : ils trouvent un PCN de 8,5. Au PCN, en l'absence de nuages de contre-ions, les particules s'agglomèrent sous l'effet des forces de Van der Waals. L'importance du PCN réside dans le fait qu'il joue un rôle central pour toutes les propriétés colloïdales des particules à charge variable. Lorsqu'elles sont en suspension, les particules flocculent et sédimentent au PCN. En régime plus concentré, c'est au voisinage du PCN que le seuil d'écoulement et la viscosité apparente sont maximums. Lorsqu'elles se déplacent dans un champ électrique lors de mesures électrocinétiques, la vitesse des particules s'annule au PCN. Selon Parks et De Bruyn (1962), le PCN des hématites correspond aussi au minimum de solubilité des particules.

La simultanéité de ces phénomènes au voisinage du PCN est en partie illustrée par la Fig. 129 (Schudel et al., 1997), qui montrent que le PCN, déterminé par titration potentiométrique, le PIE, déterminé par électrophorèse et la vitesse maximum de floculation de particules d'hématites correspondent : en l'absence de phénomènes d'adsorptions spécifiques, les trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le PCN. D'autre part Eggleston et Jordan (1998) présentent une nouvelle approche pour déterminer le PCN par mesure directe des forces d'interactions entre deux particules d'hématites (faces cristallines [001]) en fonction du pH à l'aide d'un Microscope à Forces Atomiques (Fig. 130) : les forces sont attractives vers pH 8.

De manière générale, les Points de Charges Nulles de l'hématite relevés dans la littérature varient entre 7.0 et 9.5 : ces valeurs correspondent étroitement à celles relevées pour la goethite. Comme le montrent Penners et al. (1986) (Fig. 131), ces écarts dépendent de la préparation des échantillons : les valeurs les plus faibles sont obtenues avec des échantillons non purifiés, tandis que les échantillons purifiés donnent des PCN supérieurs à 9. Ainsi Parks

et De Bruyn (1962) (Fig. 128) et Yates (1975) (Fig. 132) trouvent un PCN voisin de 8.5, tandis que des études plus récentes incluant une meilleure préparation des échantillons indiquent des PCN compris entre 9 et 9.5. Les valeurs plus faibles des échantillons non purifiés sont sans doute liées à l'adsorption spécifique de cations dans la couche de Stern. De la même manière, si l'électrolyte utilisé lors de la titration potentiométrique contient un ion spécifiquement adsorbé, le point d'intersection des courbes de titration se déplace et ne correspond plus au PCN établi avec des électrolytes « indifférents » (non spécifiquement adsorbés). L'adsorption spécifique de cations déplace le point d'intersection vers le bas (Fig. 133), celle d'anions l'élève (Jolivet et al., 1994). Fokink et al. (1989) montrent également que le PCN de l'hématite diminue lorsque la température augmente : 9.4 à 5°C, 8.6 à 20°C, 7.6 à 60°C (Fig. 134).

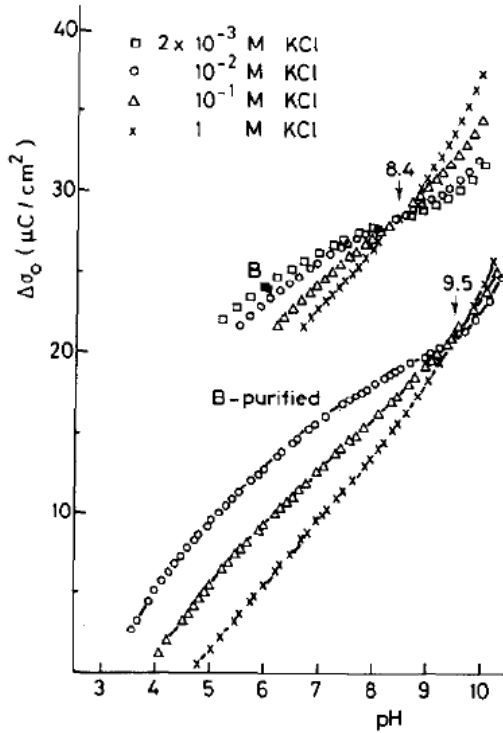


Fig. 131 – Les courbes de titrage protométriques de particules d'hématites se coupent à pH 9.5 lorsqu'elles ont été préalablement purifiées, et, sinon, à pH 8.4. D'après Penners et al. (1986).

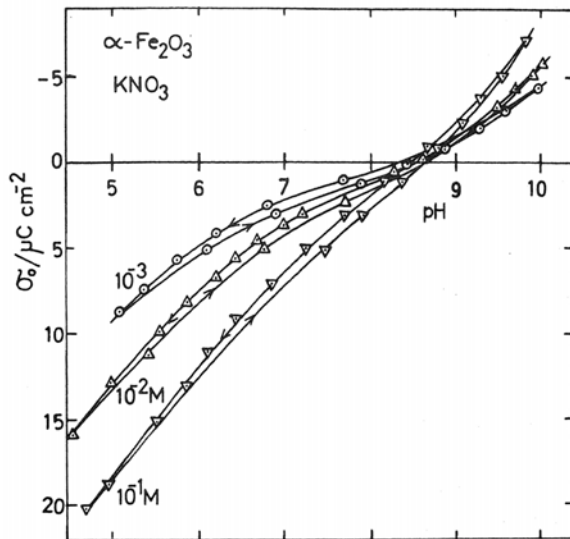


Fig. 132 – Courbes de titrages protométriques de particules d'hématites. D'après Yates (1975).

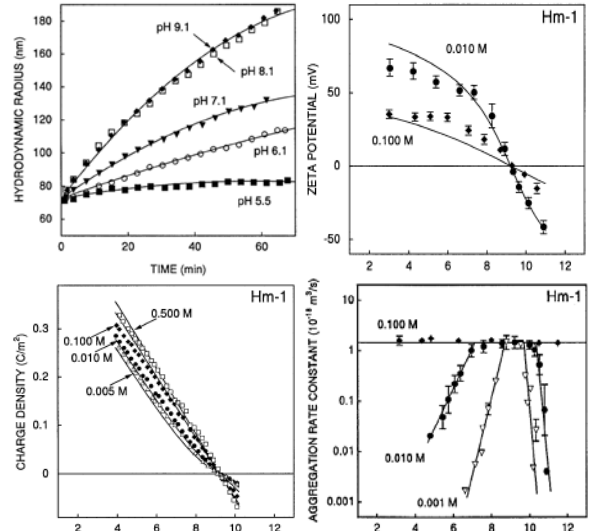


Fig. 129 – Au voisinage du PCN de l'hématite (vers pH 9), la vitesse de formation des agrégats est la plus grande (en haut à gauche et en bas à droite), la mobilité électrophorétique et le potentiel zéta sont nuls (en haut à droite), la charge de surface est nulle (en bas à gauche). D'après Schudel et al. (1997).

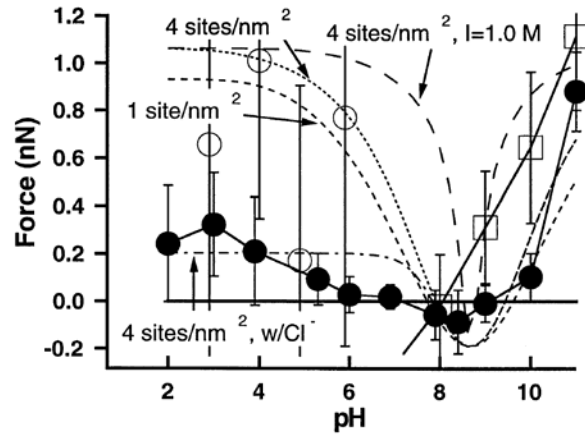


Fig. 130 – Au voisinage du PCN, les forces d'interactions mesurées par AFM entre deux surfaces [001] d'hématites deviennent attractives, entre pH 8 et pH 9. D'après Eggleston et Jordan (1998).

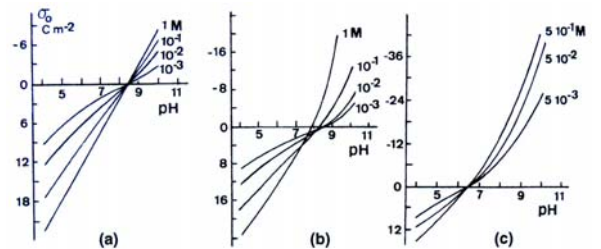


Fig. 133 – Déplacement du PCN de l'hématite en fonction de la nature de l'électrolyte : (a) KCl, (b) LiCl, (c) Ca(NO₃)₂. Plus le cation pénètre dans la couche de Stern, plus le PCN est bas. D'après Breeuwsma et Lyklema (1971).

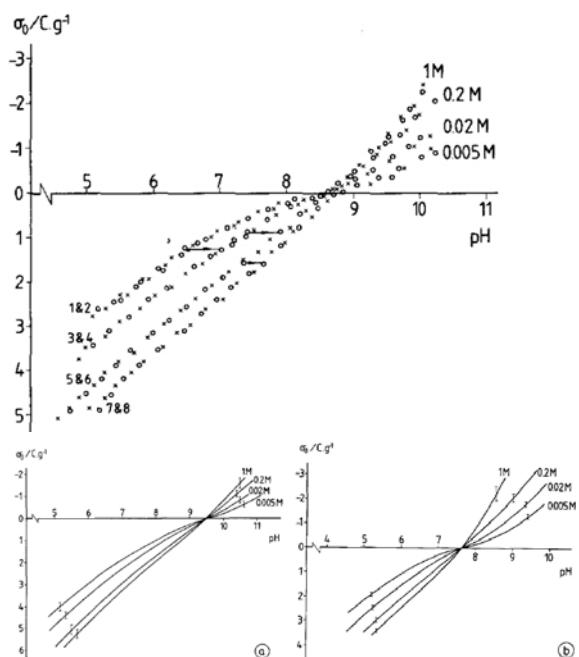


Fig. 134 – Déplacement du PCN de l'hématite en fonction de la température. En haut : 8.6 à 20°C. En bas à gauche : 9.4 à 5°C. En bas à droite : 7.6 à 60°C. D'après Fokkink et al. (1989).

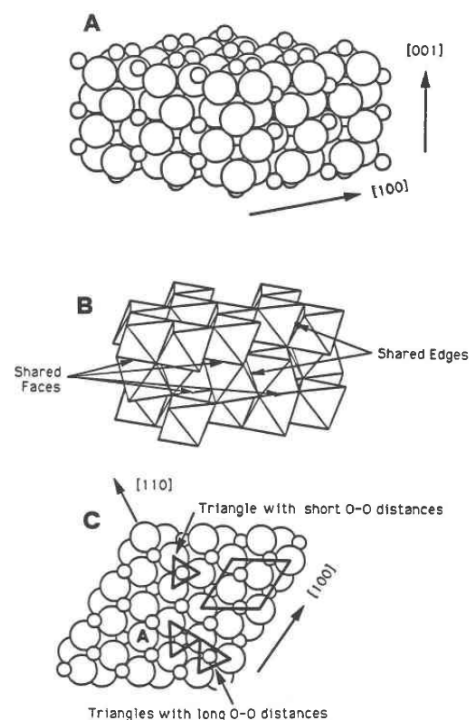


Fig. 136 – A : Structure cristalline de l'hématite. B : Représentation octaédrique mettant en évidence les octaèdres liés deux à deux par les faces, ce qui entraîne une répulsion mutuelle des atomes de fer et une déformation des octaèdres. C : Vue de dessus de la face [001] : en raison de la déformation des octaèdres, les distances entre oxygènes varient, de sorte que deux larges triangles d'oxygènes de 3.035 Å de côté alternent avec de plus petits triangles de 2.669 Å de côté. D'après Eggleston et Hochella (1992).

L'analyse des faces cristallines de l'hématite montre l'existence de 3 groupes de surfaces mono-, di- et tri-coordinés, comme dans le cas de la goéthite (Fig. 99). Le processus par lequel la particule acquiert sa charge de surface peut être décrit par les mêmes réactions d'adsorption ou désorption de protons :

- Pour les groupes monocoordinés :
 $\text{FeOH}^{-1/2} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}_2^{+1/2}$ $K_{1,2}$ (2)
- Pour les groupes dicoordinés :
 $\text{Fe}_2\text{O}^{-1} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{OH}^0$ $K_{2,1}$ (3)
 $\text{Fe}_2\text{OH}^0 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{OH}_2^{+1}$ $K_{2,2}$ (4)
- Pour les groupes tricoordinés :
 $\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{OH}^{+1/2}$ $K_{3,1}$ (5)

Barron et Torrent (1996) ont calculé la densité de ces groupes pour différentes faces de l'hématite : [100], [110], [012], [104], [018], [113] et [001] (Fig. 135). En raison de la grande diversité de formes des particules d'hématite, la morphologie cristalline est moins bien connue que celle de la goéthite. En considérant la forme de plaquette qui semble la plus courante, les grandes faces [001] apparaissent comme les plans cristallins principaux. Sur ces faces, tous les groupes hydroxyles de surface sont doublement coordinés : la charge de surface est alors déterminée par les réactions (3) et (4). L'approche multisite de Hiemstra et al. (1989a) indique que ces groupes doublement coordinés sont non chargés (Fe_2OH^0) sur toute la gamme de pH, comme cela a été discuté précédemment pour le cas de la goéthite ($\log K_{2,1} = 13.7$ et $\log K_{2,2} = -0.1$). Les faces [001], et plus généralement les particules planes d'hématites, devraient donc être relativement inertes. Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux obtenus par titration potentiométrique. En particulier, l'expérience de Eggleston et Jordan (1998) (Fig. 130) de mesure directe des interactions entre deux faces [001] montre clairement que les forces sont répulsives à pH acide et neutre ainsi qu'à pH basique alors qu'elles sont attractives vers pH 8 : ces faces sont donc réactives. Afin de comprendre la réactivité de ces faces, Eggleston et ses collaborateurs (Eggleston et Hochella, 1992; Eggleston, 1999; Eggleston et al., 2003) ont étudié les faces [001] des particules d'hématite à l'aide d'un microscope à effet tunnel¹⁹. Ils concluent que la face [001] présente de nombreuses imperfections menant à une composition de groupes de surface différente de celle d'une face [001] idéale. Ces défauts sont liés à la structure cristallographique de l'hématite, caractérisée par la présence d'octaèdres liés deux à deux par une face (Fig. 136B). Cette configuration engendre de fortes répulsions entre les deux atomes de fer qui se positionnent le plus loin possible de la face partagée. Ceci aboutit à une distorsion du réseau. Les trois atomes d'oxygènes de la face octaédrique partagée sont plus proches que dans le cas d'un octaèdre parfait, tandis que les trois autres sont au contraire plus éloignés. Ainsi dans le plan [001], deux larges triangles d'oxygènes de 3.035 Å de côté alternent avec de plus petits triangles de 2.669 Å de côté (Fig. 136C). La longueur de la liaison Fe-O est de 2.116 Å pour la face octaédrique partagée et de 1.945 Å pour l'autre face (Fig. 137). Ceci peut être comparé à la distance Fe-O de 2.06 Å de la maghémite, qui possède une géométrie octaédrique presque parfaite. Si l'on considère le cas de la fracture du cristal selon le plan [001], seules les liaisons les plus longues sont rompues. La face obtenue n'est pas idéalement plane puisque les atomes de fer liés à la face octaédrique non partagée restent « derrière » le plan de fracture. Ceci expliquerait les défauts de la face [001] à l'origine de sa réactivité. Sur la base de ces travaux, Venema et al. (1998) partent de l'hypothèse que certains atomes de fer proches de la face [001] sont absents, ce qui expliquerait la présence de sites monocoordinés réactifs. Ils utilisent une approche multisite affinée par rapport à celle de Hiemstra et al. (1989a), en utilisant la valence de liaison actuelle de Brown (à la place de la valence formelle de Pauling). Ils identifient ainsi 3 groupes de surface sur le plan [001] (Fig. 138) :

1. les sites monocoordinés à liaisons courtes Fe_2O_s ,
2. les sites monocoordinés à liaisons longues Fe_1O_s ,
3. les sites dicoordinés Fe_2O_{1s}

¹⁹ Un palpeur (une pointe) suit la surface de l'objet à l'échelle atomique. La pointe « scanne » la surface à représenter.

Face	Singly coordinated (groups nm ⁻²)	Doubly coordinated (groups nm ⁻²)	Triply coordinated (groups nm ⁻²)
Hematite			
{100}	5.8	2.9	—
{110}	5.0	5.0	5.0
{012}	7.3	—	7.3
{104}	5.3	5.3	5.3
{018}	—	6.3	3.2
{113}	4.1	4.1	8.3
{001}	—	13.7	—

Fig. 135 – Densité de groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces cristallines les plus courantes de l'hématite. D'après Barron et Torrent (1996).

Les constantes d'acidité pour les réactions de première protonation et deuxième protonation sont données dans la Fig. 138. Elles montrent que les sites dicoordinés sont peu réactifs ($\log K_{H1} = 11.9$ et $\log K_{H2} = 0.0$) et qu'ils restent sous la forme neutre $Fe_2O_3 \cdot H^0$ sur une large gamme de pH. Les sites monocoordinés à liaisons longues sont majoritairement sous la forme positive $FeOH_2^{+1/2}$ en dessous de pH 12.1, tandis que ceux à liaisons courtes sont majoritairement sous la forme positive $FeOH_2^{+1/2}$ en dessous de pH 7.7. Venema et al. (1998) déterminent également la réactivité des sites de surfaces de ces deux faces est similaire : groupes mono-, di- et tricoordinés selon un ratio 1/1/1. Tous les groupes monocoordinés possèdent une liaison courte et tous les groupes tricoordinés possèdent deux liaisons longues et une liaison courte. Deux types de groupes dicoordinés existent : les premiers possèdent deux liaisons courtes et les deuxièmes deux liaisons longues. Les constantes d'acidité de ces 4 groupes sont données dans la Fig. 138. Ils concluent que le PCN de la face [110] (et donc de la face [120]) est égal à 8. D'autre part leur valeur expérimentale du PCN déterminé par titration potentiométrique est de 9.4. Pour « coller » avec ces résultats expérimentaux, il faudrait que le PCN de la face [001] soit supérieur, autrement dit que la densité de sites monocoordinés à liaisons longues ($\log K_{H2} = 12.1$) soit important. En fixant 5 sites monocoordinés par nm² dont 80% à liaisons longues pour la face [001], pour un cristal composé de 50% par la face [001] et 50% de la face [110], Venema et al. (1998) obtiennent des valeurs théoriques de la charge de surface en accord raisonnable avec leurs courbes expérimentales.

Fig. 138 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces [001] et [110]. D'après Venema et al. (1998)

Hematite 001 face						
Type of group	N_s (sites/nm ²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ $\log K_{H2}$
Fe_1O_I	4 ¹	2.113	0.388	0	2	24.0
				1	1	12.1
Fe_1O_s	1 ¹	1.944	0.612	0	2	19.6
				1	1	7.7
Fe_2O_{ls}	8.7	2.113 1.944	0.388 0.612	0	2	11.9
				1	1	0.0
Hematite 110 face						
Type of group	N_s (sites/nm ²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ $\log K_{H2}$
Fe_1O_s	5	1.944	0.612	0	2	19.6
				1	1	7.7
Fe_2O_{II}	1.7	2.113 2.113	0.388 0.388	0	2	7.4
				1	1	-4.4
Fe_2O_{ss}	3.3	1.944 1.944	0.612 0.612	0	2	16.3
				1	1	4.4
Fe_3O_{III}	5	2.113 2.113 1.944	0.388 0.388 0.612	0	1	8.2

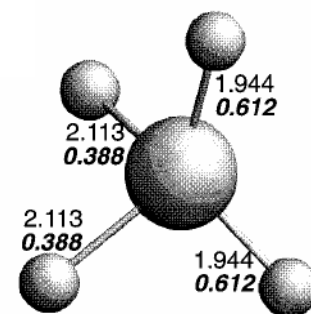


Fig. 137 – En raison de la distorsion du réseau, chaque oxygène est entouré de 4 atomes de fer dont 2 sont plus éloignés (2.113 Å) que les 2 autres (1.944 Å). D'après Venema et al. (1998).

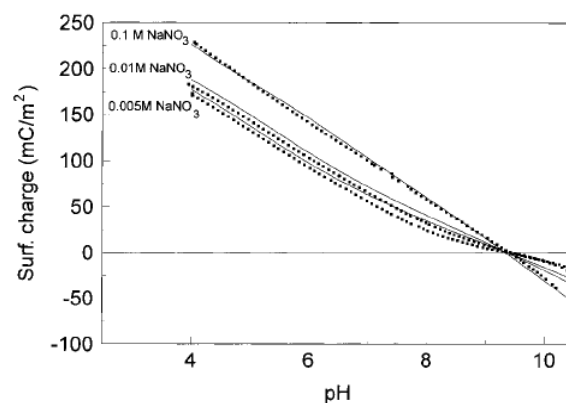


Fig. 139 – Variation de la charge de surface de particules d'hématites en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC (lignes). D'après Venema et al. (1998).

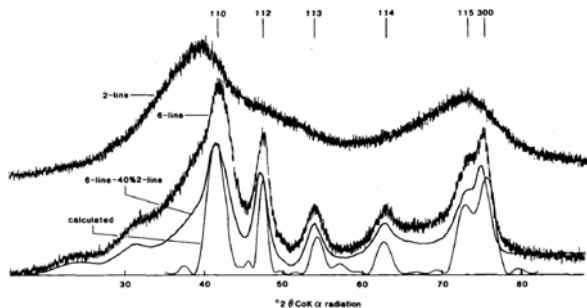


Fig. 140 – Diffraction X obtenues pour un échantillon de 2-line ferrihydrite et de 6-line ferrihydrite. D'après Eggleton et Fitzpatrick (1988).



Fig. 130 – Dans les sols humides, appelés gleysols, se trouve souvent un horizon alternativement réduit et oxydé, appelé pseudogley, au niveau du battement de la nappe. Le fer est alternativement réduit, solubilisé, oxydé et réprécipité, ce qui conduit à des horizons bicolores où coexistent le fer ferreux (gris-bleu) et le fer ferrique (orange ou rouge). Dans ces pseudogleys, les phénomènes d'oxydation rapide du fer II peuvent aboutir à la formation de ferrihydrite. D'après Ruellan et Dosso (1993).

Ferrihydrite

Structure cristallochimique

La ferrihydrite (Jambor et Dutrizac, 1998) a été reconnue comme un minéral par l'association minéralogique internationale en 1975. Toutefois, sa structure et sa formule chimique ne sont pas encore clairement élucidées (Michel et al., 2007). Certains échantillons ne possèdent qu'une structure partiellement ordonnée et il existe des incertitudes sur le nom à donner à de tels matériaux. La ferrihydrite est généralement classée en deux catégories selon le nombre de raies de diffraction X de l'échantillon analysé (Fig. 140) : on parle de « 2-line ferrihydrite » pour les matériaux présentant une faible cristallinité et de « 6-line ferrihydrite » pour les échantillons mieux cristallisés. Les difficultés pour élucider la structure cristalline de la ferrihydrite sont liées à sa très petite taille et à sa faible cristallinité : avant qu'elle soit identifiée comme un minéral à part entière, elle était appelée de manière générique « hydroxyde de fer amorphe » ou « hydroxyde ferrique colloïdal ». Aujourd'hui, un consensus général existe sur le fait que le fer Fe^{3+} se trouve en coordination octaédrique, et il est aussi proposé que la coordination octaédrique ne représente que le cœur des particules, tandis qu'en surface le fer est en coordination tétraédrique. Ces sites de surfaces de « coordination incomplète » sont très réactifs et sensibles à l'adsorption d'espèces étrangères et expliquent, avec la grande surface spécifique des particules, la grande capacité d'adsorption de la ferrihydrite. La structure octaédrique de cœur se rapproche plus des minéraux de type $FeOOH$, comme la goethite et l'akaganéite, que de l'hématite. De récentes modélisations des propriétés de surface basées sur la structure cristalline de la goethite, en très bon accord avec les valeurs expérimentales, semblent confirmer que la ferrihydrite possède une structure de type goethite. La ferrihydrite naturelle contient généralement jusqu'à 9% de silicium, dont le rôle et la position font l'objet de recherches actives. Une question importante est de déterminer si cette silice se trouve au cœur des particules ou adsorbée en surface.

Occurrence dans la nature

Reconnaissable à sa couleur brun-rouge, la ferrihydrite se forme dans les sols par oxydation rapide de fer Fe^{2+} en solution (Fig. 131). En raison de sa très grande surface spécifique et de sa capacité d'adsorption, comparable aux allophanes (cf. p.158), la ferrihydrite influence profondément les propriétés du sol, même lorsqu'elle est présente en faible quantité. La ferrihydrite est souvent associée à la goethite, tandis qu'une association avec l'hématite, bien que possible d'après les expériences de synthèse, n'a pas été observée dans les sols (Cornell et Schwertmann, 2003).

Elle est présente dans trois grandes catégories de sols (Childs, 1992) :

1. les sols jeunes subissant une altération rapide (une altération prolongée conduit à la formation de goethite ou d'hématite, mieux cristallisés)
2. les sols contenant des silicates solubles ou des molécules organiques²⁰ qui inhibent la formation d'oxydes de fer mieux cristallisés, stabilisant ainsi la ferrihydrite sur de plus grandes échelles de temps
3. les sols hydromorphes sujets à des phénomènes périodiques de réduction et d'oxydation, auxquels sont liés des mécanismes de dissolution et reprécipitation sur de courtes échelles de temps.

Sols jeunes et volcaniques

Childs (1992) a identifié la ferrihydrite dans les jeunes sols développés sur roches volcaniques de type andosols (cf. halloysite p.126), qui sont à la fois jeunes et riches en silicates solubles et en matière organique. Sur une séquence de sols de différents âges

²⁰ De faible teneur en matière organique favorise la goethite et l'hématite. Si la teneur en matière organique est suffisante, la goethite se forme si l'approvisionnement en fer est bas, tandis que la ferrihydrite se forme si la quantité de fer est plus importante. Avec de trop grandes quantités de matière organique, tout le Fer est organiquement complexé et aucun oxyde ne se forme.

(entre 500 et 5000 ans) développés sur des coulées de lave aux Açores, des ratios Fe_o/Fe_d décroissants (0.86, 0.62, 0.51 et 0.25) correspondent à une disparition progressive de la ferrihydrite au profit de la goethite et de l'hématite au fur et à mesure que le sol vieillit (Cornell et Schwertmann, 2003). Dans une série d'andosols formés sur basalte à Hawaï, la teneur en ferrihydrite augmente avec les précipitations moyennes annuelles. Il a été suggéré que la formation de ferrihydrite est favorisée par la vitesse élevée de libération de silice de la roche.

Gleysols

Les sols saturés d'eau de type gleysol (cf. p°155) sont un autre environnement, alternativement réducteur et oxydé au niveau du battement de la nappe, où se forme un horizon appelé pseudogley (Fig. 130) favorable à la formation de ferrihydrite.

Podzols

Les podzols (Fig. 132) sont un autre groupe de sols où la ferrihydrite est identifiée (Legros, 2007). La podzolisation est un processus au cours duquel des oxydes de fer sont dissous par des substances humiques chélatantes. Le fer migrent alors plus bas dans le profil et reprécipitent pour former parfois un horizon B cimenté, appelé Ortstein, enrichi en fer, mais aussi en carbone, en aluminium et en silicium. Dans ces horizons, la ferrihydrite coexiste avec des complexes de fer et de matière organique. De grandes teneurs en fer (200-300 g/kg) se trouvent dans certains podzols et forment un horizon peu épais et induré (placic horizon) avec des ratios Fe_o/Fe_d (voir ci-dessous) compris entre 0.4 et 0.9, indiquant que la ferrihydrite est associée avec des oxydes de fer mieux cristallisés comme la goethite et la lépidocrocite.

Fer de tourbière²¹

De grandes quantités d'oxydes accumulés durant l'Holocène sous la forme de « fer de tourbières » à la frontière entre les horizons profonds réduits de manière permanente et les horizons oxydés de surface où la nappe fluctue de manière saisonnière (Cornell et Schwertmann, 2003). L'oxydation rapide de cations Fe^{2+} à proximité de la surface et en présence de matière organique et de silice dissoute, conditions qui inhibent la cristallisation, aboutit à la ferrihydrite au lieu de la goethite, bien que l'association des deux minéraux soit souvent observée.

L'oxalate d'ammonium ne dissout que les oxydes de fer mal cristallisés, dont la teneur est notée Fe_o . Des analyses minéralogiques (DRX, spectroscopie Mössbauer) ont montré que Fe_o correspond approximativement à la teneur en ferrihydrite. Le procédé de Mehra et Jackson (1960) permet de déterminer la teneur totale en oxydes de fer (Fe_d) d'un échantillon de sol : le trio dithionite, citrate, carbonate dissout tous les oxydes de fer. Ainsi un paramètre couramment utilisé est le ratio Fe_o/Fe_d , qui varie de 0 à 1 dans les sols (Cornell et Schwertmann, 2003) : une baisse du rapport Fe_o/Fe_d reflète la transformation de la ferrihydrite en oxydes mieux cristallisés. En général, au sein d'un profil, les plus hauts ratios s'observent dans l'horizon de surface, ce qui reflète l'aptitude de la matière organique à inhiber la cristallisation des oxydes de fer. Plus en profondeur, dans l'horizon minéral, le ratio Fe_o/Fe_d varie énormément. Les sols humides des régions tempérées présentent un ratio Fe_o/Fe_d compris entre 0.2 et 0.4, reflétant l'association de goethite et de ferrihydrite, tandis que des ratios inférieurs à 0.1 prédominent dans les sols tropicaux plus anciens, qui ne contiennent que de la goethite et de l'hématite mieux cristallisées. Les sols hydromorphes, avec une dynamique des phénomènes redox plus importante, ont un ratio Fe_o/Fe_d compris entre 0.4 et 0.6, tandis que des ratios encore plus élevés (0.8 – 1.0) sont fréquemment observés dans l'horizon B des podzols où les oxydes de fer (essentiellement la ferrihydrite) se forment dans un climat froid et humide et dans des conditions acides en présence de grandes quantités de matière organique. Le ratio Fe_o/Fe_d permet aussi de caractériser la maturité d'un sol dans une chronoséquence.



Fig. 131 – Les sources ferrifères riches en fer Fe^{2+} sont une belle illustration du mécanisme de formation de la ferrihydrite dans la nature. Au contact de l'atmosphère, le fer Fe^{2+} est rapidement oxydé et précipite sous forme de dépôts rouge-brun. Photo http://en.wikipedia.org/wiki/Bog_iron.



Fig. 132 – Les podzols, du russe pod « en-dessous » et zola « cendre », présentent, juste au-dessous de la surface un horizon blanchi et appauvri en argile qui ressemble à de la cendre. Par ses horizons contrastés et de couleurs vives, il est l'un des sols les plus spectaculaire de la nature. Photo : www.fcnyu.unlp.edu.ar/catedras/micromorfologia_de_suelos/spodosoles.html

²¹ En anglais : bog iron

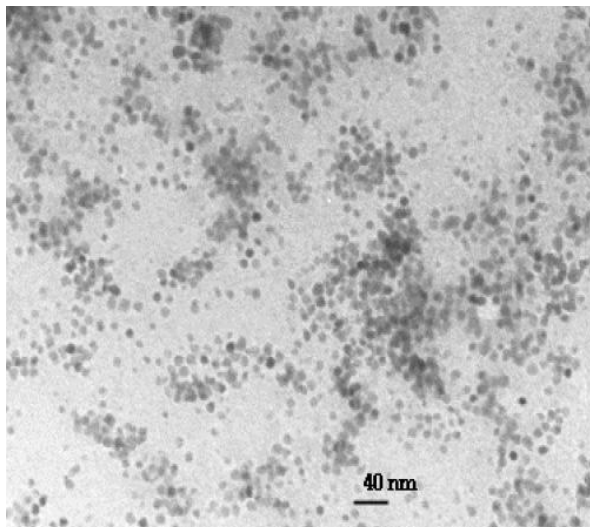


Fig. 133 – La ferrihydrite se présente sous la forme de sphères de quelques nanomètres de diamètre. Photo : <http://astro.ocis.temple.edu/~dstrongi/ferriti2.jpg>.

Taille et morphologie des particules

La ferrihydrite, ainsi que d'autres particules cristallines de tailles nanométriques comme l'émoglobine et les allophanes, a d'abord été considérée comme une substance amorphe avant qu'un ordre local à très courte distance soit mis en évidence. Elle se présente dans les sols sous la forme de particules nanométriques sphériques (Fig. 133) d'un diamètre compris entre 1,5 et 5 nm environ, et qui ne peuvent dépasser 6 nm (Villalobos et Antelo, 2011) : au-delà de cette taille elle se transforme en oxyde mieux cristallisé de type goéthite. Ce sont les particules minérales les plus petites rencontrées dans les sols. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission haute résolution révèlent une structure ordonnée à l'échelle atomique pour les 6-line ferrihydrites (Fig. 135). La ferrihydrite possède une surface spécifique élevée, comprise entre 200 et 350 m²/g lorsqu'elle est mesurée par analyse BET à l'azote, bien que Dzombak et Morel (1990) reportent des valeurs pouvant aller jusqu'à 720 m²/g obtenues avec d'autres techniques et adsorbants. Villalobos et Antelo (2011) ont calculé la surface spécifique théorique en fonction du diamètre des particules (Fig. 134). La surface spécifique augmente fortement lorsque le diamètre diminue, de l'ordre de 300 m²/g pour les particules les plus grosses de 5-6 nm de diamètre à plus de 1100 m²/g pour les plus petites de 1.5 nm de diamètre. En séchant, les particules forment des agrégats qui exposent une surface plus faible, ce qui explique les faibles valeurs mesurées par BET à l'azote. Si les particules sont sphériques et si l'épaisseur de la couche de surface est de 2Å, ce qui correspond à peu près à la longueur d'une liaison Fe(III)-O, les atomes de surface constituent une part importante du volume des particules : 19% du volume total pour une sphère de 3 nm de diamètre, 35% pour une sphère de 1.5 nm.

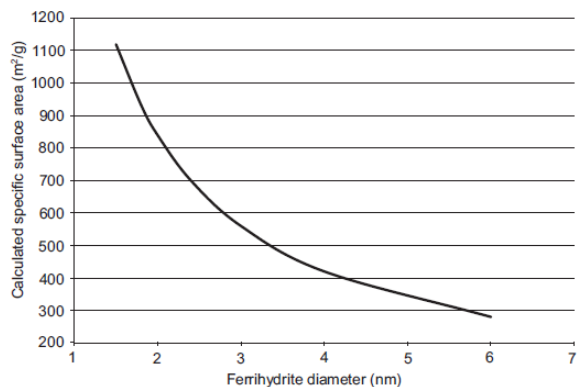


Fig. 134 – Relation entre la taille des particules et la surface spécifique pour la ferrihydrite, calculée en supposant une forme sphérique et une densité fixe de 3.57 g/cm³. D'après Villalobos et Antelo (2011).

Propriétés de surface

Comme pour la goéthite et l'hématite, la charge variable de surface de la ferrihydrite est entièrement contrôlée par des réactions d'échanges de protons entre la solution et les groupes oxygénés de surface. Selon Villalobos et Antelo (2011), l'aggrégation de nanoparticules de ferrihydrite en suspension (au-delà de pH 5) n'altère pas la réactivité des sites de surface : la structure agrégée en suspension reste suffisamment ouverte pour permettre ces réactions d'échange de protons entre la surface et la solution. De nombreuses études ont été consacrées à la détermination de la charge variable avec le pH de la ferrihydrite (Fig. 136). Il en ressort un PCN compris entre 7.9 et 8.2, avec une moyenne de 8.0. Ces résultats ont été obtenus avec des échantillons fraîchement précipités, autrement dit avec des ferrihydrites de très petites tailles. De plus récentes études, réalisées avec des échantillons parfaitement nettoyés et dont les carbonates ont été vigoureusement exclus, indiquent des PCN plus élevés (8.6 – 8.7).

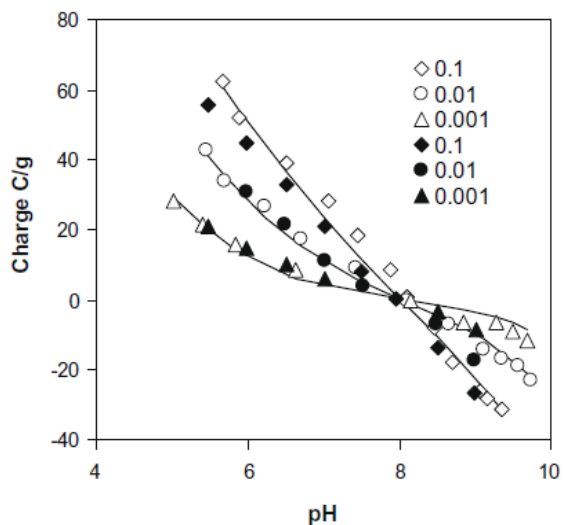
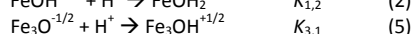
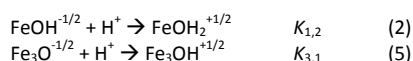


Fig. 137 – Charge de surface de la ferrihydrite déterminée par l'approche MUSIC en se basant sur l'hypothèse d'une structure cristalline de type goéthite. Les points représentent les valeurs expérimentales de Davis (1977) et Hsi et Langmuir (1985). D'après Hiemstra et Van Riemsdijk (2009).



Fig. 135 – Image MET Haute Résolution de 6-line ferrihydrite mettant en évidence sa nature cristalline. D'après Janney et al. (2009).

Bien que la structure de la ferrihydrite fasse encore l'objet de controverses, [Hiemstra et Van Riemsdijk \(2009\)](#) modélisent avec succès, à l'aide d'une approche multisite (MUSIC, [Hiemstra et al. 1989a](#)), les variations de charge avec le pH en se basant sur une structure de type goethite. Dans ce cas, les nanoparticules sphériques de ferrihydrite présentent des double-chaînes d'octaèdres beaucoup plus courtes que dans un cristal allongé de goethite. Pour une particule de 1.5 à 3 nm de diamètre, le nombre maximum d'octaèdres est respectivement compris entre 5 et 10 seulement : les contributions des plans 210 et 010 de terminaison (petits côtés du cristal de goethite) sont plus importantes tandis que celles des plans 001 et 101 (parallèles à la longueur du cristal de goethite) sont plus faibles que dans le cas d'une particule en forme d'aiguille ou de bâtonnet de goethite. Comme dans le cas de la goethite, la charge de la ferrihydrite est déterminée par les réactions :



Les sites dicoordinés sont inertes et neutres sur une gamme étendue de pH, comme cela a été discuté pour la goethite et l'hématite. La fig X montre la corrélation entre la modélisation de [Hiemstra et Van Riemsdijk 2009](#) et les résultats expérimentaux de [Davis \(1977\)](#) et [Hsi et Langmuir \(1985\)](#), avec un PCN de 8.

Selon [Villalobos et Antelo \(2011\)](#), le PCN de la ferrihydrite est de 8.8 et les plus faibles valeurs sont dues à la présence de carbonate. Les valeurs expérimentales de la charge de la ferrihydrite obtenues par titration sont généralement données par unité de masse, la surface spécifique des particules étant difficile à déterminer. [Villalobos et Antelo \(2011\)](#) montrent que différentes courbes expérimentales peuvent être confondues lorsque la charge est exprimée en C/m^2 et que les courbes sont décalées vers un PCN de 8.8 : il est donc possible d'estimer une surface spécifique inconnue par simple titrage potentiométrique.

Fig. 136 – Synthèse des valeurs de PCN de la ferrihydrite relevées dans la littérature. D'après [Villalobos et Antelo \(2011\)](#).

Reference ^a	pH of point of zero net proton charge (PZNPC) reported		Conditions after synthesis and before use		Code in present work ^b	Surface area optimized in present work ^b	
	Value	Method used ^c	Aging time	Cleaning method		Specific surface area (m^2/g)	Corresponding particle diameter (nm)
(1)	8	CIP in titration curves	“short”	“Rapid” wash by dialysis	Yates	934	1.8
(2)	7.9	CIP in titration curves	4 h	None reported	Davis	1120	1.5
(3)	7.9-8.1	CIP in titration curves	3 h	None reported	Swallow	1120	1.5
(4)	8.15 ^d	CIP in titration curves	4 h	None reported	Hsi	840	2
(5)	8.5	CIP in titration curves	Within 10 days	None reported	Raven	840	2
(6)	8.7	IEP	unknown	Unknown	-	-	-
(7)	8.3	Stoichiometric Reaction $\text{Fe(III)} + \text{OH}^-$	3 weeks	None reported	-	-	-
(8)	8.7	CIP in titration curves	10 days	Dialysis, 15-h N_2 purging	Hofmann	650	2.6
(9)	8.6	CIP in titration curves	Several days	Dialysis	-	-	-
(10)	7.9	CIP in titration curves	4 h	None reported	Nagata	989	1.7
(11)	8.7	CIP in titration curves	+2 days	Dialysis after initial aging, overnight N_2 purging	Antelo	337	5

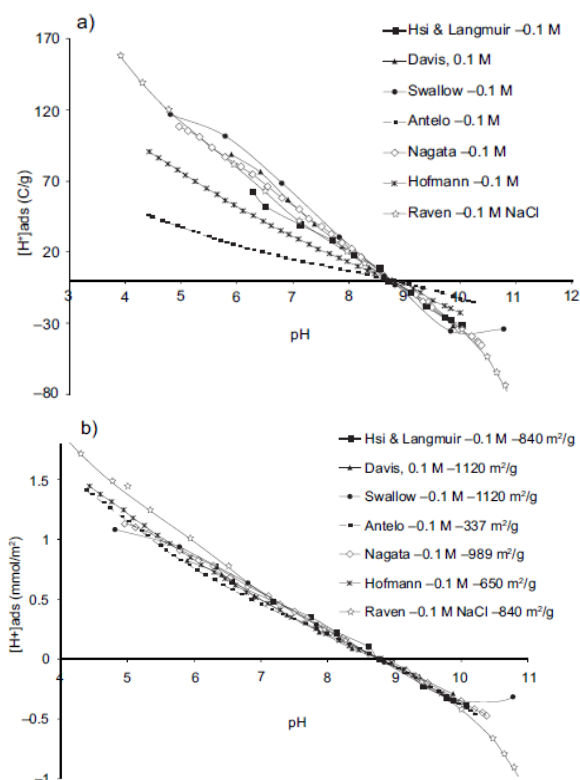


Fig. 138 – Différentes courbes de titrage potentiométrique exprimées en C/g (en haut) sont confondues lorsqu'elles sont exprimées en C/m^2 (en bas). D'après [Villalobos et Antelo \(2011\)](#).

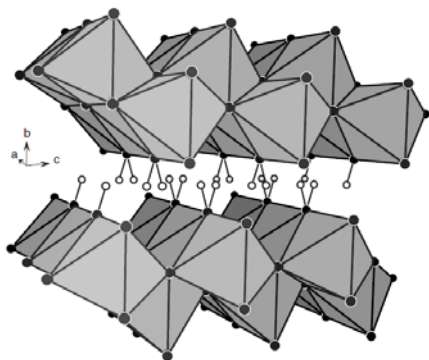


Fig. 139 – Feuillets ondulés de lépidocrocite. Les couches d'octaédres en quinconce sont reliés par des liaisons hydrogènes. D'après Majzlan et al. (2007).

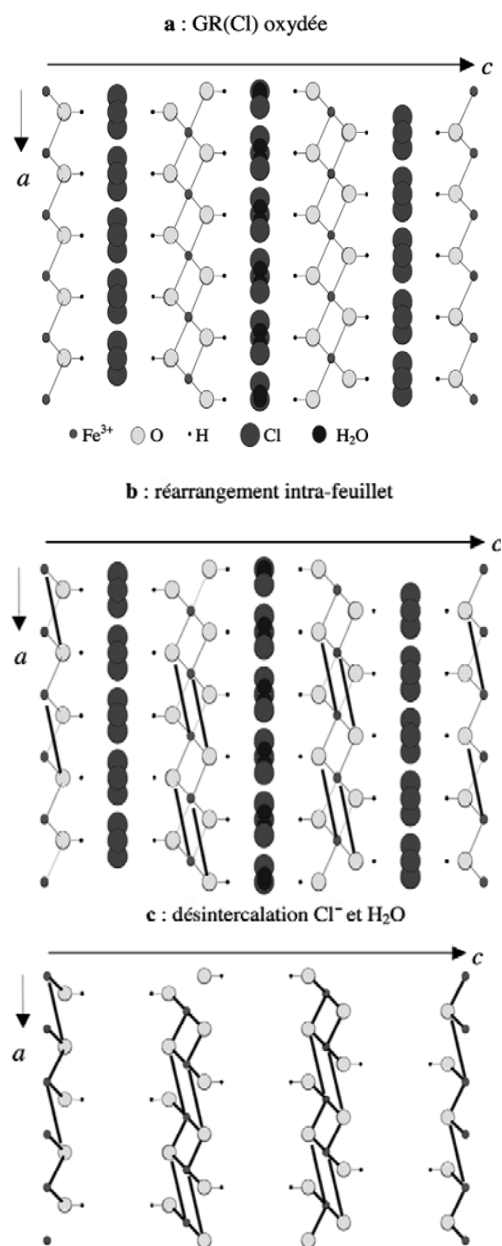


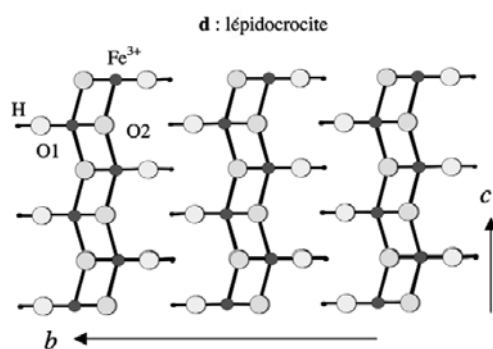
Fig. 140 – Transformation topotactique de la Rouille Verte en lépidocrocite. (a) : feuillets de rouilles vertes avec anions chlorure en position interfoliaire (RV-Cl). (b) : départ de la moitié des hydrogènes lié à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} , suivi de la coupure d'une liaison $\text{Fe}-\text{OH}$. L'oxygène, ayant perdu son hydrogène, établit alors par compensation une nouvelle liaison avec un quatrième atome de fer appartenant au même feuillet. (c) : Désorption des anions Cl^- et des molécules d'eau. (d) : réarrangement des atomes, rapprochement des feuillets et formation de liaisons hydrogènes. D'après Cudennec et Lecerf (2003).

Lépidocrocite

Du grec *lepis* = écaille et *krokoeis* = safran, la lépidocrocite prend la forme de particules planes et se reconnaît facilement dans le sol en raison de sa couleur orange vif.

Structure cristallographique

L'oxyhydroxyde de fer $\text{FeO}(\text{OH})$ existe sous plusieurs variétés allotropiques, dont les plus importantes sont la goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ et la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ ²² (Cornell et Schwertmann, 2003). La goethite est la phase thermodynamiquement stable : toute réaction de formation des oxyhydroxydes de fer, à l'équilibre, aboutira à la formation de goethite. Il n'est donc pas surprenant qu'elle constitue la variété la plus communément trouvée dans la nature. Néanmoins, dans certaines conditions de formation, la lépidocrocite métastable peut être obtenue. Comme les argiles, la lépidocrocite possède une structure feuilletée (Fig. 139), ce qui constitue une originalité parmi les oxydes ou oxyhydroxydes de fer, qui cristallisent généralement selon des structures tridimensionnelles. Elle partage cette originalité avec les rouilles vertes (cf. fougérite p°154), avec lesquelles elles possèdent un lien de filiation directe : selon Cudennec et Lecerf (2003) la rouille verte avec l'ion chlorure en position interfoliaire (RV-Cl) est un précurseur incontournable de la lépidocrocite. Les feuillets sont reliés par des liaisons hydrogène (pas d'ions ni de molécules d'eau entre les feuillets) et prennent la forme d'une « tôle ondulée », les octaédres qui les composent s'organisant en quinconce pour former des couches en zigzag (Fig. 139). Chaque octaède de la structure est constitué d'un atome de fer Fe^{3+} entouré de 4 oxygènes O^{2-} et 2 hydroxyles OH . Il est relié à ses 6 voisins par 6 arêtes. L'une des caractéristiques de cette structure réside dans le fait que les oxygènes des sites hydroxyles possèdent un environnement particulier, constitué de seulement deux atomes de fer et d'un atome d'hydrogène. Cet environnement, peu stable comparé à celui de l'oxygène dans la goethite (trois Fe et un hydrogène ou une liaison H forte) est vraisemblablement responsable de la métastabilité de la lépidocrocite. L'obtention de la lépidocrocite de structure feuilletée, rare pour ce type de composé, à partir de la rouille verte, elle-même possédant une structure feuilletée, ne peut s'expliquer selon Cudennec et Lecerf (2003) que par une transformation topotactique²³ (Fig. 140); sinon, la goethite plus stable devrait être obtenue directement par reconstruction.



²² Il existe deux autres variétés citées dans la littérature : la feroxyhite $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$, dont la structure fait l'objet d'une controverse et l'akaganéite $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$, qui n'est pas strictement un oxyhydroxyde mais un oxyhydroxychlorure.

²³ En général lors d'une réaction chimique, il y a destruction du composé initial, puis reconstruction, à partir des éléments simples obtenus, du composé final. C'est le cas des réactions se produisant en milieu aqueux mettant en jeu la réaction de dissolution de la phase initiale suivie de la réaction de précipitation de la nouvelle phase. Lorsque les structures cristallines des deux composés présentent une similitude, le passage d'une structure à l'autre peut se faire sans qu'il y ait un bouleversement notable. Les déplacements des atomes sont faibles et ne requièrent pas une énergie considérable. Dans ce cas, la transformation peut avoir lieu dans l'état solide à basses températures (chimie douce). Il existe alors des relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures. Une telle transformation est dite topotactique.

Occurrence dans la nature

En raison de sa nature métastable, la lépidocrocite est beaucoup moins répandue dans les sols que la goéthite et l'hématite, bien qu'elle ne soit pas rare (Cornell et Schwertmann, 2003). Elle a été identifiée sous des climats très différents dans de nombreux sols à travers le monde. Des conditions alternativement réductrices et oxydantes selon les saisons sont particulièrement propices à sa formation. L'absence d'oxygène durant la saison humide (anaérobie) mène à la dissolution des minéraux contenant du fer et à la libération de cations Fe^{2+} qui migrent dans les zones oxygénées du sol et précipitent sous forme de lépidocrocite, formant des tâches, des bandes ou des concrétions de redistribution du fer (Fig. 141). Des horizons bicolores, appelés pseudogley, apparaissent au niveau du battement de la nappe. Si la lépidocrocite prédomine dans ces zones, elle peut être reconnue à sa couleur orange caractéristique. La présence d'aluminium et de carbonate empêche la formation de lépidocrocite. Ainsi par exemple, dans un acrisol de l'île de Bornéo (Indonésie), la concentration de lépidocrocite est inversement proportionnelle à la teneur en aluminium échangeable. Elle est absente des sols calcaires. Dans les sols non calcaire, la lépidocrocite est souvent associée à la goéthite, car la lépidocrocite est métastable et se transforme en goéthite. En laboratoire, cette réaction implique un passage en solution. Dans un sol Australien rédoxymorphe, les cristaux de lépidocrocite montrent des figures de dissolution et de petits cristaux aciculaires de goéthite les accompagnent, ce qui semble indiquer que les mêmes mécanismes de dissolution-précipitation se produisent dans les sols.

Taille et morphologie des particules

Les cristaux de lépidocrocite sont généralement des particules planes et allongées, prenant la forme de lattes (Fig. 142). Les cristaux obtenus par synthèse en laboratoire sont allongés selon la direction a et sont terminés par des faces 101. La face prédominante est 010 (Fig. 146). La lépidocrocite se forme par oxydations de cations Fe^{2+} en solution. La forme et la taille des cristaux obtenus dépendent des conditions dans lesquelles l'oxydation se produit (Cornell et Schwertmann, 2003). Si la cristallisation (l'oxydation) est lente ou si la température est élevée, des cristaux simples et bien développés en forme de latte apparaissent. Les particules ont alors une longueur comprise entre 0.5 et 1.0 μm , une largeur entre 0.1 et 0.2 μm et une épaisseur inférieure à 0.1 μm . Si la vitesse de précipitation est plus rapide, les cristaux sont plus fins et multidomaines (Fig. 143), chaque domaine présentant une épaisseur d'environ 10-20 nm. Une oxydation très rapide à bas pH ou la présence de substances inhibant la cristallisation (silicates dissous, molécules organiques, aluminium dissous), des sphères en forme de « hérisson » apparaissent (Fig. 144).

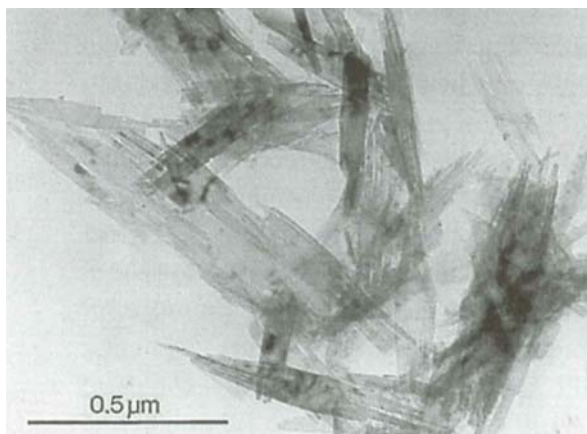


Fig. 143 – Cristaux multidomaines de lépidocrocites obtenus par oxydation de solution de FeCl_2 à pH 7-7.5 et température ambiante. D'après Schwertmann et Taylor (1972).



Fig. 141 – Tâches rouilles et matrice grise caractéristiques de l'alternance des phénomènes d'oxydo-réduction à l'origine de la formation des pseudogleys. La couleur orange caractérise la lépidocrocite. D'après Legros (2007).

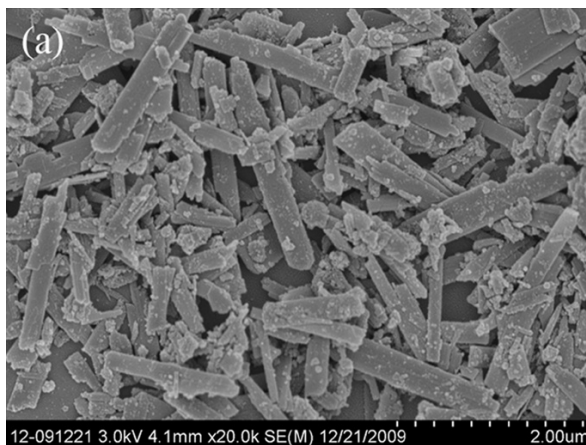


Fig. 142 – Cristaux de lépidocrocite obtenus par vieillissement de ferrihydrite. D'après Liu et al. (2010).

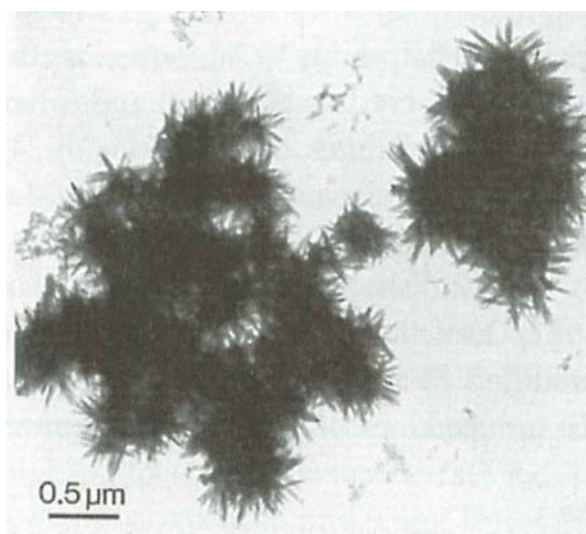


Fig. 144 – Cristaux en forme de hérisson produits en présence d'une molécule inhibant la croissance cristalline (méthénamine). D'après R. Giovanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

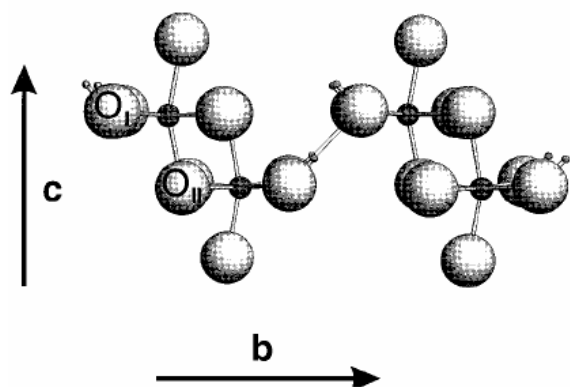


Fig. 145 – Les oxygènes O_I sont entourés de 2 atomes de fer et 1 proton tandis que les O_{II} sont entourés de 4 atomes de fer. D'après Venema et al. (1998).

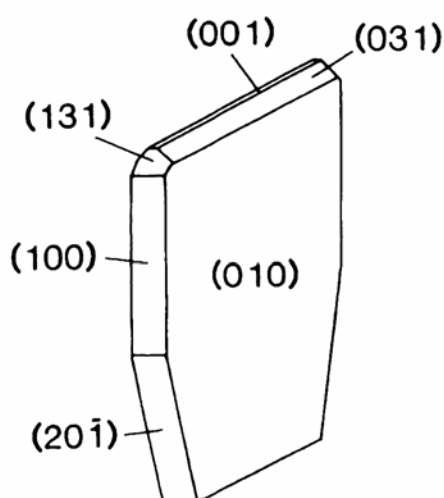


Fig. 146 – Cristaux en forme de hérisson produits en présence d'une molécule inhibant la croissance cristalline (méthénamine). D'après R. Gionvanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

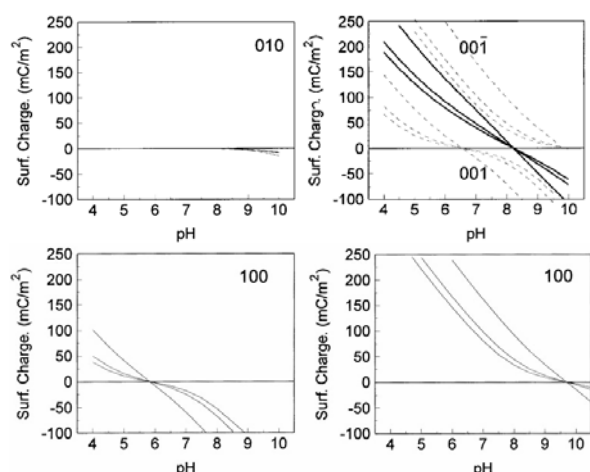


Fig. 147 – En haut à gauche : charge de surface de la face [010] de la lepidocrocite calculée par approche MUSIC (cette face est inerte sauf à pH basique). En haut à droite : Charges de surface de la face [001] et [001] (en pointillés) et résultante des deux (lignes continues). En bas à gauche : Charge de surface de la face [100] calculée avec liaisons hydrogène. En bas à droite : sans liaison hydrogène. D'après Venema et al. (1998).

Propriétés de surface

Les valeurs du Point de Charge Nulle reportées dans la littérature pour différentes lepidocrocite sont comprises entre 7 et 8 environ, soit légèrement plus bas que la goethite et l'hématite : PCN = 7.2 (Davies et Morgan, 1989), PCN = 7.3 (Zhang et al., 1992), PCN = 7.7 (Peacock et Sherman, 2004), PCN = 8.0 (Venema et al., 1998 ; Madrid and Diazbarrientos, 1988).

Au sein du cristal de lepidocrocite, 2 types d'oxygènes différents, notés O_I et O_{II} , peuvent être distingués (Fig. 145). Les oxygènes de type O_I se situent au sommet des ondulations vers l'extérieur du feuillet en zigzag, tandis que les oxygènes de type O_{II} sont positionnés dans les creux, vers l'intérieur. Les O_{II} sont entourés de 4 atomes de fer tandis que les O_I sont entourés de 2 atomes de fer et un proton.

La face cristalline principale de la lepidocrocite (Fig. 146) est le plan [010] parallèle aux feuillets ondulés. Leur composition de surface est simple, puisqu'elle est uniquement constituée de groupes dicoordinés de type O_I (les oxygènes de type O_{II} légèrement en retrait par rapport à la surface sont quadricordinés et ne peuvent pas participer à des réactions d'échange de protons). Comme cela a été mentionné précédemment pour la goethite et l'hématite, l'approche multisite de Hiemstra prévoit que ces groupes dicoordinés sont neutres ($Fe_2O_4H^0$) sur une gamme étendue de pH : Venema et al. (1998) calculent que la face [010] est inerte, et qu'elle devient légèrement négative seulement pour des pH élevés (Fig. 147 en haut à gauche).

Sur les bords des plaquettes allongées de lepidocrocite, la face [001] (le long côté des lattes) est la face dominante, suivi par la face [100] (le petit côté des lattes). Le plan [001] est normal à la direction c sur la Fig. 145, tandis que le plan [100] est normal à la direction a sur la Fig. 145. Le plan [001] présente 3 groupes de surface :

- monocoordinés de type O_{II} (Fe_1O_{II})
- dicoordinés de type O_I (Fe_2O_I)
- tricoordinés de type O_{II} (Fe_3O_{II})

Le ratio de ces trois groupes, désignés par les flèches rouges sur la Fig. 148, est 1/1/1.

La face [100] présente 3 groupes de surface :

- monocoordinés de type O_I (Fe_1O_I)
- monocoordinés de type O_{II} (Fe_1O_{II})
- tricoordinés de type O_{II} (Fe_3O_{II})

Le ratio de ces trois groupes, désignés par les flèches vertes sur la Fig. 148, est 2/1/1.

Au sein du cristal de lepidocrocite, les octaèdres sont asymétriques dans la direction b, de sorte que les longueurs de liaisons Fe- O_{II} pour la face [001] sont différentes pour les 2 faces situées de par et d'autre du cristal. Il est donc nécessaire de différencier ces deux faces [001] en les notant [001] pour des liaisons courtes de 1.913 Å, et [001] pour des liaisons longues de 2.020 Å (Fig. 149). Ces deux faces sont présentes en proportion égale, de sorte que la charge de ces deux faces est la résultante des deux. La charge calculée par Venema et al. (1998) pour ces deux faces est représentée sur la Fig. 147 (en haut à droite) : le PCN pour cette face est légèrement supérieur à 8.

Pour la face [100], deux calculs sont possibles selon que l'on considère que la liaison hydrogène entre les feuillets persiste ou non sur les bords : la charge calculée par Venema et al. (1998) avec et sans liaisons hydrogène est représentée sur les Fig. 147 (en bas à gauche) et Fig. 147 (en bas à droite). Pour cette face, les auteurs trouvent un PCN légèrement inférieur à 6 si les liaisons hydrogènes persistent et légèrement supérieur à 9.5 si elles ne persistent pas.

La détermination expérimentale de la charge de surface par titrage potentiométrique (Venema et al., 1998) donne un PCN de 8 et une charge aussi élevée que celle de la goéthite. Ceci est particulièrement étonnant dans la mesure où les grandes faces [010], supposées inertes, devraient peu contribuer à la charge. Pour épouser ces valeurs expérimentales, Venema et al. (1998) calculent la charge globale du cristal de lépidocrocite en fixant 40% de faces [010], 50% de faces [001] et [001 $\bar{1}$], et 10% de face [100]. Pour cette dernière face, les liaisons hydrogène sont supposées persister. La charge calculée est alors en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales.

Selon Manceau et al. (2000), les faces [010] représentent 70% de la surface du cristal pour des particules plates. Ces faces ne sont donc pas inertes et contribuent au développement de la charge de surface. Cette réactivité provient sans doute d'une imperfection de la surface et de la présence de groupes mono- et tricoordinés réactifs. Selon Hiemstra et van Riemsdijk (2007), la constante de deuxième protonation est $\log K_{H2} = 9.7$ pour ces sites monocoordinés et la constante de première protonation est $\log K_{H1} = 5.3$ pour les sites tricoordinés : le PCN de la face [010] est alors de 7.5 si les groupes mono- et tricoordinés sont présents en même proportion.

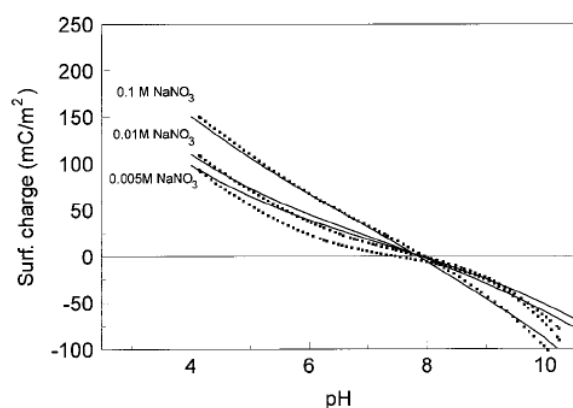


Fig. 150 – Charge de surface de la lépidocrocite déterminée par titrage potentiométrique (pointillés) et calculée (lignes continues). D'après Venema et al. (1998).

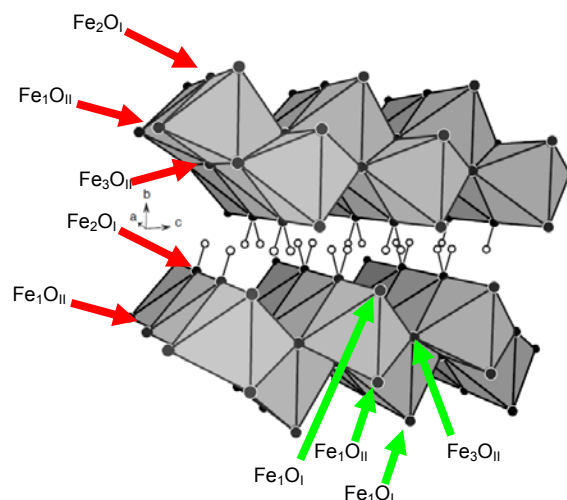


Fig. 148 – Flèches rouges : groupes de surface sur le plan [001]. Flèches vertes : groupes de surface sur le plan [100]. Adapté de Majzlan et al. (2007).

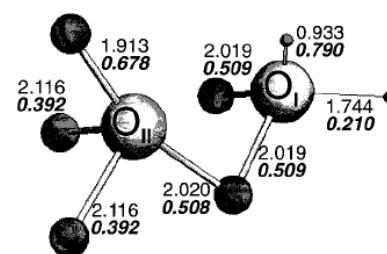


Fig. 149 – L'asymétrie des octaèdres conduit à des liaisons oxygène-fer de différente longueur sur les deux faces [001] : les liaisons courtes mesurent 1.913 Å tandis que les liaisons longues mesurent 2.020 Å. Cela conduit à une réactivité de surface différente sur ces deux faces. D'après Venema et al. (1998).

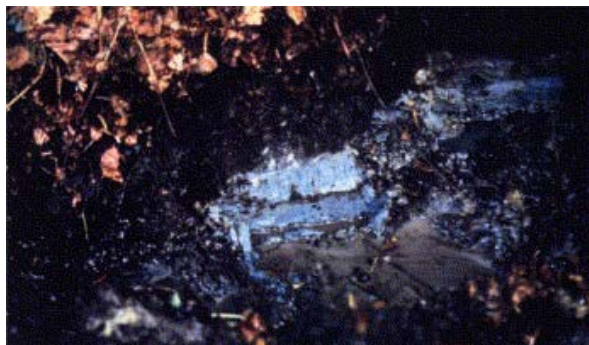


Fig. 151 – Sol hydromorphe du site de Fougères (Bretagne, France). La couleur bleue marque la présence de fougérite. D'après Venema et al. (1998).

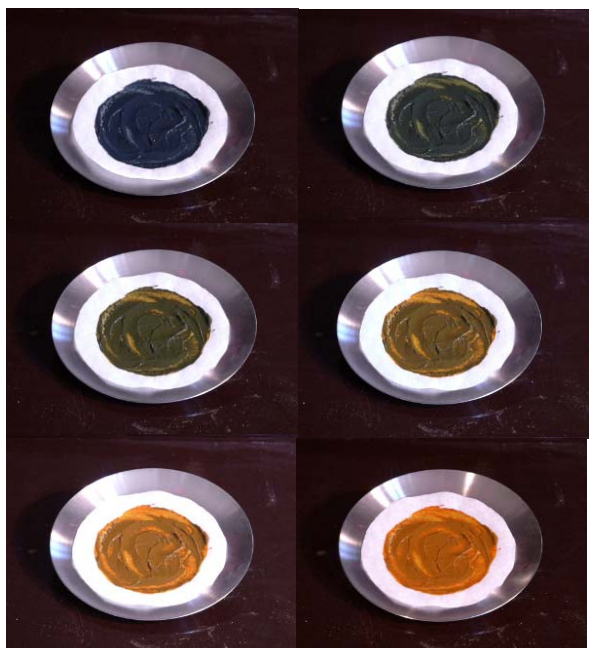


Fig. 152 – Oxydation d'une boue de fougérite de synthèse (préparée par ajout de NaOH à une solution de sulfate de fer II). La boue, initialement bleue foncée, change progressivement de couleur au fur et à mesure de son oxydation au contact de l'air. La couleur orange vif obtenue est caractéristique de la lépidocrocite.

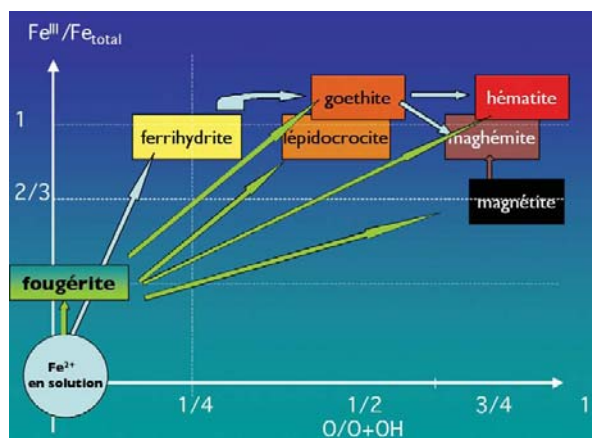


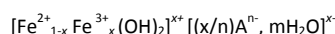
Fig. 153 – Place de la fougérite dans les voies de formation des oxydes de fer. Elle peut se transformer par oxydation pour donner les différents oxydes ferriques et joue donc le rôle de "plaque tournante" dans les voies de réaction du fer. D'après Trolard et Bourrié (2005).

Fougérite

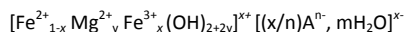
La fougérite a été mise en évidence récemment dans un horizon de sol de la forêt de Fougères, auquel il confère une extraordinaire teinte bleue (Fig. 151). Bien que l'hypothèse de son existence ait été exprimée depuis longtemps, l'observation in situ de ce minéral ne date que de 1996 (Trolard et al., 1996) en raison de sa faible teneur dans le sol (teneur en Fe_2O_3 de seulement 4% environ) mais surtout de sa labilité (Fig. 152) : dès que le sol est exposé à l'air, la fougérite s'oxyde et se transforme en lépidocrocite de teinte orange vif (safran). La fougérite est reconnue depuis 2006 comme un nouvel oxyde de fer (Trolard, 2006), présent dans les sols saturés d'eau. Il appartient au groupe des rouilles vertes et possède des propriétés très différentes de celles des autres oxydes de fer. Les expériences de laboratoire et les observations de terrain suggèrent que la fougérite pourrait être un précurseur important de nombreux oxydes ferriques dans de multiples environnements : minéral labile extrêmement sensible aux variations des conditions d'oxydo-réduction du milieu, la fougérite est un intermédiaire réactionnel entre le fer ferreux de la solution et les oxydes ferriques. La Fig. 153 résume les différents chemins réactionnels impliquant les rouilles vertes entre l'ion Fe^{2+} en solution et les oxydes ferriques.

Structure cristallographique

La fougérite est un minéral naturel de la famille des rouilles vertes, qui sont des composés de couleur bleu-vert produits lors de la corrosion de l'acier (Stampfl, 1969 ; Abdelmoula et al., 1996). Les rouilles vertes sont des hydroxydes lamellaires, parfois qualifiés d'argile anionique. Comme les argiles, elles possèdent une structure feuilletée (Fig. 154). Cependant, leur charge de surface est positive. L'origine de cette charge est liée à des substitutions de cations Fe^{2+} par des cations Fe^{3+} dans des feuillets de type brucite²⁴ (couche octaédrique). L'excès de charges positives attire des anions entre les feuillets. Pour la fougérite, la nature de l'anion interfoliaire reste une question ouverte. Il existe sans doute des fougérites- CO_3 , des fougérites- SO_4 , des fougérites-OH ou des fougérites-Cl de la même manière qu'il existe des montmorillonites-Ca ou des montmorillonites-Na. Les rouilles vertes sont composées de feuillets hydroxydes du type de la brucite $Mg(OH)_2$ mais composés de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} à la place du magnésium Mg^{2+} . Chaque feuillet est composé d'une seule couche octaédrique. La formule structurale serait idéalement (Feder, 2001) :



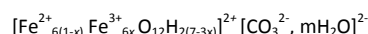
x est le ratio Fe^{3+}/Fe_{tot} et A^{n-} l'anion interfoliaire. Au sein des rouilles vertes de synthèse, on peut différencier les rouilles vertes de type I et les rouilles vertes de type II, qui se différencient par l'épaisseur de l'espace interfeuillet. Les premières incorporent des anions planaires tels que Cl^- ou CO_3^{2-} . Les secondes incorporent des anions tri-dimensionnels tels que SO_4^{2-} . Aujourd'hui, seules les rouilles vertes de synthèse sont bien connues et identifiées. Les études les plus récentes des rouilles vertes naturelles montrent que du magnésium Mg^{2+} peut également être présent dans la structure par substitution du fer Fe^{2+} : les rayons ioniques de Fe^{2+} (0,072nm) et de Mg^{2+} (0,078nm) sont très proches et le magnésium est un élément très courant dans les sols. Ainsi, on obtiendrait la formule chimique suivante :



Selon Génin et al. (2005 ; 2006), la fougérite est une rouille verte de type I dont l'anion interfoliaire est CO_3^{2-} . Si les rouilles vertes de type I de laboratoire ont une stoechiométrie bien définie (deux Fe^{2+} pour un Fe^{3+}), ce n'est pas le cas pour la fougérite, dont le rapport $x=Fe^{3+}/Fe_{tot}$ varie de 1/3 à 2/3. Le ratio $x = 1/3$ correspond à celui des rouilles vertes de type I de laboratoire. Les ratios supérieurs correspondent à une oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} supplémentaires qui

²⁴ Couche octaédrique où tous les sites sont remplis par des cations divalents Mg^{2+}

s'accompagne de la déprotonation de sites hydroxyles de surface afin de compenser l'excès de charge positive : l'excès de charge positive et le nombre d'anion compensateur reste donc fixe malgré la variation de Fe^{3+} . La formule structurale proposée est la suivante :



Occurrence dans la nature

Des sols de couleur bleue ou verdâtre uniforme dans les zones humides ont été décrits pour la première fois par un pédologue russe, Vyssotskii dès 1905 (Trolard, 2006 ; Vyssotskii, 1905), qui observa que la couleur virait à l'ocre lorsqu'ils étaient exposés à l'air (Fig. 152). Sachant que les sels ferreux sont bleu-vert et les sels ferriques rougeâtres, Vyssotskii émit l'hypothèse qu'une partie du fer y était présente à l'état ferreux, et nomma ce minéral hypothétique « gley », qui veut dire masse boueuse en russe. Il en décrit la nature chimique par analogie avec des constituants de synthèse car il ne disposait d'aucun moyen de reconnaissance cristallographique²⁵. Puis, plus généralement, ce changement de couleur fut utilisé comme indicateur des sols anoxiques et inondés, appelés gleysols (Legros, 2007). Il est aujourd'hui un critère universel de reconnaissance dans la cartographie et la classification des sols. La fougérite est responsable de cette couleur bleue et sa transformation en oxyde ferrique au contact de l'air provoque ce changement de couleur. Les gleysols sont souvent surmontés d'un horizon de surface présentant des tâches rouilles, appelé pseudogley ou horizon rédoximorphe, au niveau du battement de la nappe (Fig. 155). Des conditions alternativement oxydantes et réductrices conduisent à des phénomènes de redistribution du fer.

La fougérite se trouve généralement dans les sols humides, qualifiés de sols hydromorphes. Comme leur nom l'indique, les propriétés de ces sols sont liées à l'eau, plus exactement au déficit en oxygène provoqué par un excès d'eau (Legros, 2007). Ces sols sont présents partout dans le monde, en particulier dans les zones basses où l'eau s'accumule. Ils couvrent plus de 700 millions d'hectares au total. Le manque d'oxygène lié à l'excès d'eau est lié à deux facteurs. D'une part la diffusion de l'oxygène dans l'eau est environ 10 000 fois plus lente que dans le milieu gazeux correspondant aux pores d'un sol sec. D'autre part la solubilité de l'oxygène dans l'eau est limitée. A quelques fractions de millimètres sous la surface d'une eau calme, il y a très peu d'oxygène en général car les microorganismes consomment ce gaz aussi vite qu'il diffuse. Heureusement, la pluie qui traverse l'atmosphère est oxygénée. L'humidification du sol qu'elle provoque n'est donc pas synonyme d'anoxie immédiate.

Les origines de ces sols sont diverses : ils existent dans des contextes topographies variés (fond de vallée, rupture de pente, hétérogénéité pédologique) et dans des zones climatiques diverses (tempérées, méditerranéennes, tropicales, etc.). Voici les principales causes de l'excès d'eau :

- Dans les dépressions, qui collectent les eaux de pluie, les sols sont hydromorphes si le climat est suffisamment humide et si le drainage naturel est déficient.
- Une surface plane peut présenter un excès d'eau si la texture du sol est fine et argileuse, en raison de mauvaises capacités de drainage. En France, beaucoup de sols des hautes terrasses fluviales sont concernés : Loire, Allier, Rhône, Garonne... En hiver ces sols présentent une nappe « perchée » au-dessus des horizons argileux.
- Les alluvions situés à peine au-dessus des cours d'eau (à toutes les échelles, des petits ruisseaux de Bretagne jusqu'aux bassins de l'Amazonie) présentent une nappe permanente proche de la surface.

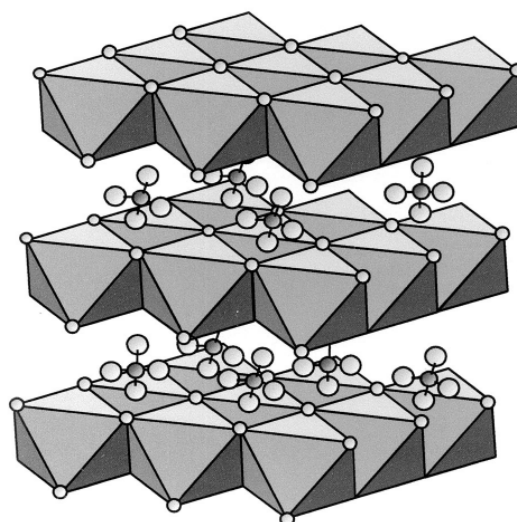


Fig. 154 – Les rouilles vertes sont des argiles anioniques composées de feuillets de type brucite, dont les octaèdres sont remplis par des cations Fe^{2+} . Des substitutions de Fe^{2+} par Fe^{3+} créent une charge permanente positive, équilibrée par des anions hydratés en position interfoliaire. D'après Randall et al. (2011).



Fig. 155 – Gleysol. La couleur gris-bleu est liée à la présence de fougérite. Les tâches rouilles dans l'horizon supérieur sont liées à l'oxydation de la fougérite en lépidocrocite au niveau du battement de la nappe. D'après Génin et al. (2005).

²⁵ la diffraction des rayons X date de 1918

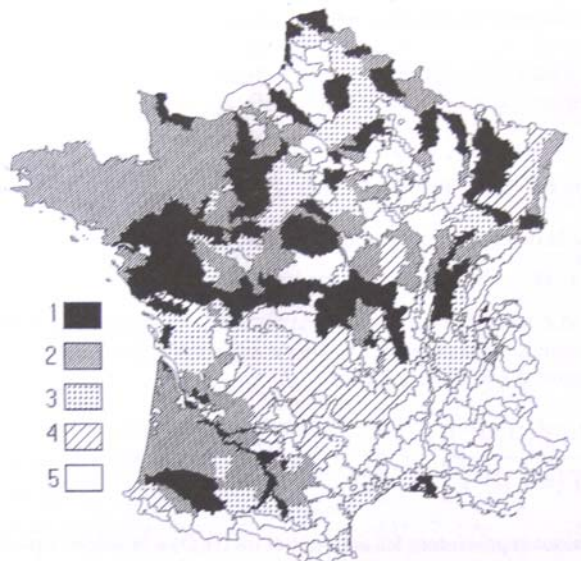


Fig. 156 – Carte des sols hydromorphes en France. 1 = plus de 50% de sols hydromorphes. 2 = de 20 à 50% de sols hydromorphes. 3 = moins de 20% de sols hydromorphes mais en zones de plus de 5000 ha. 4 = moins de 20% en zones ponctuelles. 5 = moins de 20% de sols hydromorphes. D'après Lagacherie (1989).



Fig. 157 – Bioréduction de lépidocrocite, oxyde de fer ferrique de couleur orange (à gauche), en rouilles vertes (à droite) par les bactéries *Shewanella putrefaciens*. D'après Jorand et Ruby (2006).

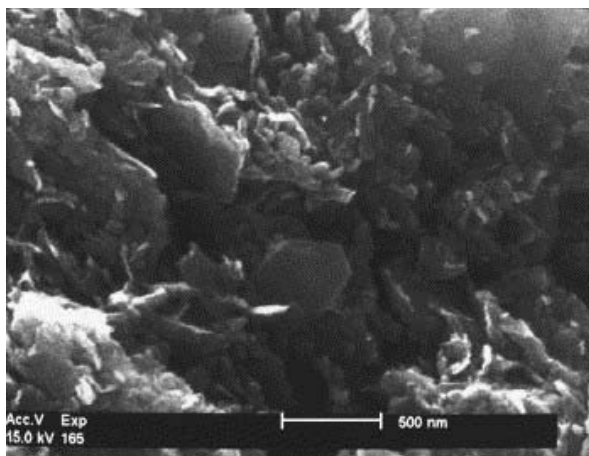


Fig. 158 – La fougérite, observée par microscopie électronique à balayage, montre une structure en plaquettes hexagonales de l'ordre de 500 nm. D'après Troiard (2006).

- En climat froid, l'hydromorphie peut naître d'un excès de pluviométrie par rapport à l'évapotranspiration, au moins si la surface est plane et le substrat peu perméable.
- Dans beaucoup de pays du monde et sur des surfaces considérables, les rizières sont installées sur des sols artificiellement inondés.

La Fig. 156 localise les sols hydromorphes en France.

La fougérite doit son existence dans le sol à la présence de bactéries dites « bactéries dissimilatives ferroséductrices » (Génin et al., 2005). En l'absence d'oxygène, celles-ci utilisent directement les oxydes de fer ferrique comme accepteur terminal d'électrons pour leur respiration (*Shewanella* et *Geobacter*). Les réactions d'oxydoréduction sont fondamentales dans la nature parce qu'elles sont la source d'énergie de tous les êtres vivants. L'engorgement des sols favorise la consommation de l'oxygène dissous par les microorganismes aérobies. Lorsque cet oxygène est épuisé, les bactéries anaérobies facultatives puis anaérobies strictes se mobilisent et réduisent successivement les nitrates, le manganèse, le fer et les sulfates. Une fois que les nitrates ont disparu, l'élément le plus important devient le fer, le manganèse étant relativement peu abondant. La fougérite est donc particulièrement impliquée dans les processus d'oxydoréduction qui se développent dans les sols hydromorphes. La bioréduction de lépidocrocites γ -FeOOH (Fig. 157) a été étudiée par Ona-Nguema et al. (2002) à l'aide de cultures de *Shewanella putrefaciens*, bactéries qui transforment l'oxyhydroxyde de fer ferrique en rouille verte de type hydroxycarbonate de fer II - fer III, proche de la fougérite. En parallèle de la reconnaissance de la fougérite, des communautés bactériennes ferroséductrices ont été mises en évidence dans ces mêmes sols de Fougères.

Taille et morphologie des particules

Dans la forêt de Fougères, la fougérite se présente sous la forme de particules planes et hexagonales d'une taille inférieure à 500 nm (Fig. 158). Cette morphologie est la même que celle des particules synthétisées en laboratoire (Fig. 159), l'ordre de grandeur étant à peu près équivalent (0.5 – 1.0 μm).

Propriétés de surfaces et phénomènes d'oxydo-réduction

La fougérite fait partie du sous-groupe des rouilles vertes qui lui-même appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Les HDL présentent des propriétés physico-chimiques uniques, étonnamment proches de celles des argiles (Forano, 2004). Leur structure feuilletée, leurs compositions chimiques variées liées à la diversité des substitutions isomorphes de cations métalliques dans la couche octaédrique, la variabilité de la densité de charge du feuillet, leurs propriétés d'échange ionique, la grande réactivité de leurs espaces interfoliaires, leurs propriétés de gonflement dans l'eau, leurs propriétés colloïdales et rhéologiques font d'elles une famille de minéraux qui peut recevoir la dénomination « argile », ou plus précisément, au vu de leurs propriétés d'échange d'anions, « argile anionique ». En raison de leur structure feuilletée ouverte, les HDL sont utilisés comme de véritables nanoréacteurs pour des applications thérapeutiques et environnementales (Hansen, 2004). Par exemple, lors de l'échange de l'anion interfoliaire par un anion nitrate NO_3^- , ce dernier est réduit en cation ammonium NH_4^+ , le feuillet d'oxyhydroxyde de fer II - fer III étant simultanément oxydé en magnétite/maghémite, goéthite ou ferrihydrite. Cette réaction est étudiée pour son importance dans la dépollution des sols par les nitrates. De la même manière que les argiles, porteuses d'une charge négative permanente, ont une plus grande affinité pour les cations multivalents que pour les cations monovalents, l'échange d'anions monovalents par des anions multivalents est nettement favorisé pour les HDL. Par exemple, la rouille verte qui possède l'anion Cl^- en position interfoliaire réduit les nitrates beaucoup plus rapidement que les rouilles vertes CO_3^{2-} et SO_4^{2-} (Fig. 160). La plus grande réactivité des premières est attribuée à un échange plus

rapide de l'anion interfoliaire par les nitrates, ce qui augmente le nombre de sites réactifs accessibles.

Les propriétés de surfaces des rouilles vertes sont donc étroitement liées à leurs propriétés d'oxydo-réduction. L'originalité des rouilles vertes au sein de la famille des argiles anioniques tient au fait qu'il existe des transformations en phase solide et pas seulement des réactions chimiques en solution (Feder, 2001) : les rouilles vertes sont très réactives car l'atome de fer peut être oxydé ou réduit dans sa structure, au sein de son site octaédrique. Les minéraux appartenant à ce groupe sont donc susceptibles d'évoluer, de se transformer en fonction des conditions du milieu dans lequel ils se trouvent à un instant donné. Ainsi, quelle que soit la composition chimique initiale acquise au cours de sa précipitation, le fer Fe^{2+} présent dans la couche octaédrique pourra par la suite s'oxyder en Fe^{3+} ou inversement le fer Fe^{3+} pourra se réduire en Fe^{2+} en fonction des conditions qui règnent dans le sol. On pourrait s'attendre donc à ce que la charge positive du feuillet varie avec le ratio $x = Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$, qui lui-même varie avec les conditions d'oxydo-réduction du milieu. Cependant, il vient d'être établi que les rouilles vertes synthétiques dans lesquelles le rapport x est supérieur à $1/3$ sont des oxyhydroxydes plutôt que des hydroxydes sensu stricto (Génin et al., 2005). En effet, l'excès de Fe^{3+} par rapport à cette valeur est compensé par une déprotonation partielle des anions hydroxyles constituant l'armature de la couche brucitique dans ces HDL. Cela signifie que la densité de charges positives reste fixe, indépendamment du nombre de substitutions de Fe^{2+} par Fe^{3+} au sein de la couche octaédrique : le feuillet porte ainsi 2 charges positives pour 6 octaèdres.

De la même manière que les rouilles vertes sont des composés très réactifs dans les conditions de laboratoire, la fougérite est un minéral très réactif qui se forme, se dissout et évolue dans les sols. La fougérite est formée à partir de solutions sursaturées par coprécipitation de Fe^{3+} avec Fe^{2+} et Mg^{2+} . La formule structurale initiale obtenue peut varier avec les conditions d'oxydo-réduction (pH et potentiel d'oxydo-réduction pe), dont les variations dans les sols hydromorphes se font à la fois sur de longues périodes et de courtes durées. Dans le sol, le ratio $x = Fe^{3+}/Fe_{tot}$ change à la fois dans l'espace et dans le temps. Sur le site de Fougères, des variations de x au sein du profil ont été observées avec la profondeur (Abdelmoula et al., 1998) : 0.44 à 20 cm, 0.40 à 40 cm, 0.36 à 60 cm, et de la lépidocrocite a été observée près de la surface. Dans les horizons les plus proches de la surface, qui présentent des couleurs ocres caractéristiques de conditions oxydantes, le ratio x de la fougérite est environ de $2/3$ (Feder et al., 2005). Dans les horizons plus profonds qui présentent des couleurs bleu-vert liées aux conditions réductrices, le ratio x est de seulement $1/3$. Au niveau de points fixes du profil, des transformations minéralogiques rapides ont été mises en évidence à des périodes différentes. Les variations temporelles rapides de x sont corrélées aux fluctuations de la nappe, qui entraîne des conditions alternativement aérobies et anaérobies. Ainsi, des transformations minéralogiques rapides et réversibles des oxydes de fer existent dans ces sols : les phénomènes géochimiques rapides dans les sols ne sont pas réduits aux échanges ioniques ou à la précipitation et à la dissolution de sels solubles, comme cela est habituellement admis.

Au contact de l'air, la fougérite se transforme en lépidocrocite, oxyhydroxyde de fer connu comme produit final d'oxydation des rouilles vertes (Schwertmann et Fechter, 1994). Dans le sol, sur le site de Fougères, selon Feder et al. (2005), les transformations minéralogiques suivantes se produisent de manière saisonnière :

1. Dans les périodes les plus sèches de l'été, la fougérite est totalement oxydée en oxydes ferriques (Fe^{III}) de type lépidocrocite
2. En automne, en raison de l'approvisionnement en matière organique fraîche et de la saturation en eau, le milieu devient anoxique, et la lépidocrocite est réduite et dissoute, relarguant des ions Fe^{2+} dans la solution

3. Lorsque le stock d'oxygène dissout est renouvelé grâce aux pluies saturées d'air, Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} qui coprécipite avec Fe^{2+} et Mg^{2+} pour former de la fougérite, avec un ratio x variable, dépendant des périodes alternativement anoxiques et oxygénées.
4. Finalement, pendant l'été suivant, lorsque le niveau de la nappe diminue et que de l'air pénètre dans le sol, la fougérite se transforme à nouveau par complète oxydation en lépidocrocite, relarguant des ions Mg^{2+} en solution.

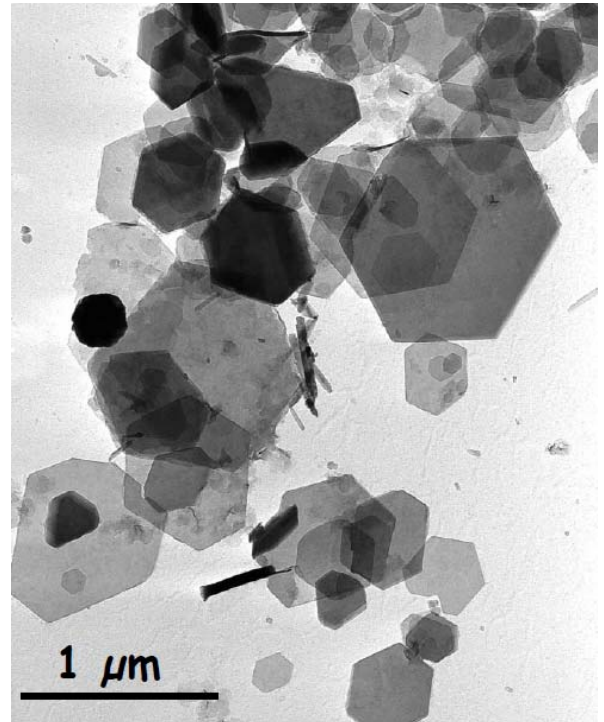


Fig. 159 – Cristaux de RV issues de la synthèse chimique. D'après Jorand et Ruby (2006).

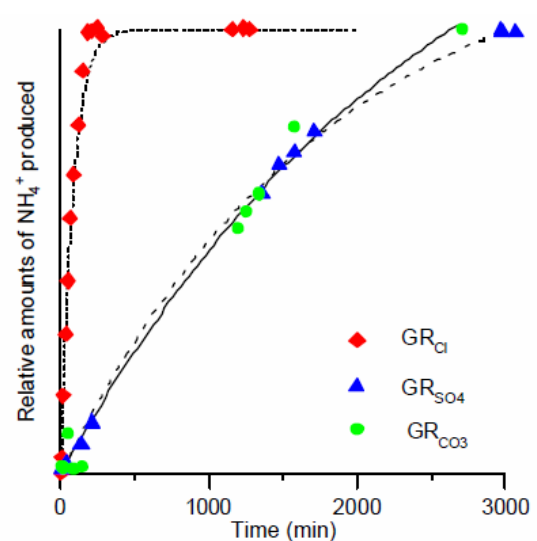


Fig. 160 – Vitesse de réduction des nitrates NO_3^- en ammonium NH_4^+ par les rouilles vertes en fonction de la nature de l'anion interfoliaire (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Plus l'anion est facile à échanger par NO_3^- , plus la réaction est rapide. D'après Hansen (2004).

En conclusion, il apparaît que les colloïdes du sol sont nombreux et variés, d'autant plus que les oxydes de fer décrits précédemment ne sont pas les seules particules à charges variables contenues dans les sols. En particulier, on trouve aussi :

- des oxydes d'aluminium, essentiellement dans les régions tropicales sous forme de gibbsite.
- de la silice colloïdale, amorphe (opale) ou cristallisée (microquartz). En raison de sa grande solubilité, cette silice ne résiste pas longtemps aux phénomènes d'altération et n'est présente que dans les sols jeunes, formés sur roches volcaniques, comme les andosols par exemple.
- des alumino-silicates à charge variable, en forme de nanosphères (allophanes) ou de nanotubes (imogolites). Ces nanoparticules sont parfois classées dans la famille des minéraux argileux bien qu'elles ne possèdent ni une structure feuilletée ni de charges permanentes. Ces particules métastables sont surtout présentes dans les andosols (sols volcaniques).

L'objet de ce chapitre n'est donc pas une description exhaustive et détaillée des colloïdes du sol. Mais il s'agit, en premier lieu, de prendre conscience qu'une telle description est désormais possible, grâce aux travaux des spécialistes de la science des sols, des minéralogistes et de nombreux autres chercheurs. Jamais nous n'avons eu une vision aussi claire des particules les plus fines des sols. Cela constitue une grande avancée par rapport au siècle dernier, alors qu'au début du XX^e siècle, les argiles étaient considérées comme des minéraux amorphes. Avec la découverte des rayons X en 1912, leur nature cristalline a pu être mise en évidence. Puis, peu à peu, différentes familles d'argile, classées en fonction de leurs structures cristallographiques, ont été reconnues. A mesure que les techniques d'investigation progressaient, les images floues des constituants les plus fins sont devenues de plus en plus nettes. Les dernières décennies ont permis des avancées très importantes dans la connaissance des minéraux non argileux. La ferrihydrite, reconnue comme un minéral en 1975, et la fougérite, reconnue en 2006, sont des exemples emblématiques de ces progrès. Souvent de taille nanométrique, de nombreux oxydes, d'abord considérés comme des impuretés amorphes, ont révélés une structure cristalline à très courte distance. Mais c'est surtout dans des domaines qui n'ont rien à voir avec la science du sol que les progrès sont les plus spectaculaires. Si, aujourd'hui, il manque encore une vision globale et détaillée de l'ensemble des constituants de la fraction colloïdale du sol, en particulier de leurs propriétés de surfaces, de leurs interactions et de leurs associations, on constate que presque chaque colloïde du sol fait l'objet de recherches actives pour des applications nouvelles ayant, à priori, peu de rapport avec le matériau terre. Par exemple, les oxydes de fer sont utilisés comme support de l'or colloïdal pour des applications en catalyse. L'hallowite est utilisée pour confectionner des matériaux qui absorbent et stoppent les ondes électromagnétiques ou comme nanocapsules pour des applications médicales. De même les imogolites et les allophanes sont des nanoparticules qui, depuis quelques années seulement, font l'objet d'actives recherches pour des applications innovantes. Ces dernières nécessitant généralement une connaissance précise des interactions entre ces nanoparticules et diverses molécules, les propriétés de surface des colloïdes du sol bénéficient, de manière indirecte, de grandes avancées scientifiques.

Le chapitre précédent, s'il ne permet pas d'avoir une connaissance exhaustive de tous les colloïdes du sol, permet de comprendre les différences principales entre les propriétés de surface des minéraux argileux et celles des oxydes. Cette compréhension a deux intérêts. Premièrement, elle permet de mieux appréhender le comportement des sols riches en oxydes. Deuxièmement, les plaquettes d'argiles présentant, sur les bords, des surfaces à liaisons brisées de « type oxyde », les oxydes sont des particules plus simples qui peuvent servir de matériaux modèles pour mieux comprendre les systèmes argileux. Dans ce qui suit, nous rappelons les différences entre argiles et oxydes.

- **Composition chimique**

Les argiles et les oxydes sont constitués d'une charpente d'anions oxygènes et/ou hydroxyles entre lesquels s'insèrent des cations. Les oxydes ont une composition chimique plus simple que les argiles parce qu'un seul cation²⁶ est présent dans le cristal : le silicium pour le quartz et l'opale ; le fer Fe³⁺ pour l'hématite, la goéthite, la ferrihydrite et la lépidocrocite ; l'aluminium pour la gibbsite, etc. Dans les argiles, plusieurs cations sont présents dans le cristal. Ainsi les feuillets de smectite contiennent à la fois du silicium, de l'aluminium et du magnésium : leurs propriétés de surfaces sont fatalement plus complexes à décrire que celles des oxydes.

- **Charges permanentes et charges variables**

La principale différence entre les argiles et les oxydes provient du fait que les argiles possèdent à la fois des charges variables et permanentes alors que les oxydes ne présentent que des charges variables. La fougérite est une exception inclassable, puisque cet oxyde de fer possède des charges permanentes positives, ce qui lui vaut le surnom d'argile anionique. La charge variable des oxydes est bien connue. De même, la charge permanente des argiles est souvent donnée par la formule structurale du feuillet, sauf dans le cas de la kaolinite et de l'hallowite, censées être neutres. Cependant, la charge variable des argiles est mal connue.

- **Modélisation de la charge de surface**

Les argiles présentant une charge hétérogène et les oxydes possédant une charge homogène, les oxydes sont des systèmes colloïdaux plus simples. Cela explique sans doute pourquoi les propriétés de surface des oxydes sont mieux connues, mieux décrites et mieux modélisées que celles des argiles. Ainsi l'approche MUSIC (MULTISITE COMPLEXATION) de [Hiemstra et al \(1989a\)](#) permet relativement bien de prévoir le Point de Charge Nulle et la charge de surface des oxydes, comme cela a été présenté pour la goéthite, l'hématite et la lépidocrocite. Ce modèle est élégant puisqu'il se base sur une description très précise à l'échelle moléculaire des différents sites de surface, faisant en particulier la distinction entre les oxygènes de surface mono-, di- et tricoordinés, qui possèdent des réactivités différentes. L'application d'un tel modèle aux surfaces de type oxyde des argiles est extrêmement complexe, à cause des nombreux cations présents dans le cristal : il faut en effet distinguer les oxygènes de surface liés à un aluminium, ceux liés à deux aluminiums, ceux liés à un silicium, ceux liés à deux siliciums, ceux liés à la fois à un aluminium et à un silicium, ceux liés à un aluminium et à un magnésium, etc. Ainsi, en appliquant l'approche MUSIC aux bords des feuillets de smectite, [Tourmassat et al. \(2004\)](#) distinguent 27 groupes de surfaces différents, alors que seulement 3 groupes sont identifiés dans le cas des oxydes de fer !

- **Charges négatives et charges positives**

A pH neutre et légèrement acide, les argiles et la silice sont globalement chargées négativement tandis que les oxydes de fer et d'aluminium sont globalement chargés positivement.

- **Point de Charge Nulle et Point Isoélectrique**

Pour les oxydes de fer, le Point de Charge Nulle et le Point Isoélectrique sont généralement confondus : les différentes faces cristallines possèdent des propriétés de surfaces homogènes. Globalement, les PCN des différents oxydes de fer ferrique présentés précédemment sont relativement proches (compris entre 7 et 9 environ). Pour les argiles de type 2:1, le PIE correspond au pH où la charge positive des bords (charge variable) est égale à la charge négative des faces (charge permanente). Pour décrire leurs propriétés de surface, en plus du concept de charge permanente, il faut faire appel au concept de PCN_{bord} ou PIE_{bord} : malgré de nombreuses tentatives de modélisation, ce paramètre reste inconnu et impossible à déterminer expérimentalement. Pour la kaolinite et la chlorite, la situation est encore plus complexe puisqu'elles présentent, en plus d'une face tétraédrique, une face octaédrique dont la charge semble varier avec le pH.

²⁶ Ceci n'est pas parfaitement exact puisque les substitutions de Fe³⁺ par Al³⁺ sont fréquentes dans les oxydes de fer des sols.

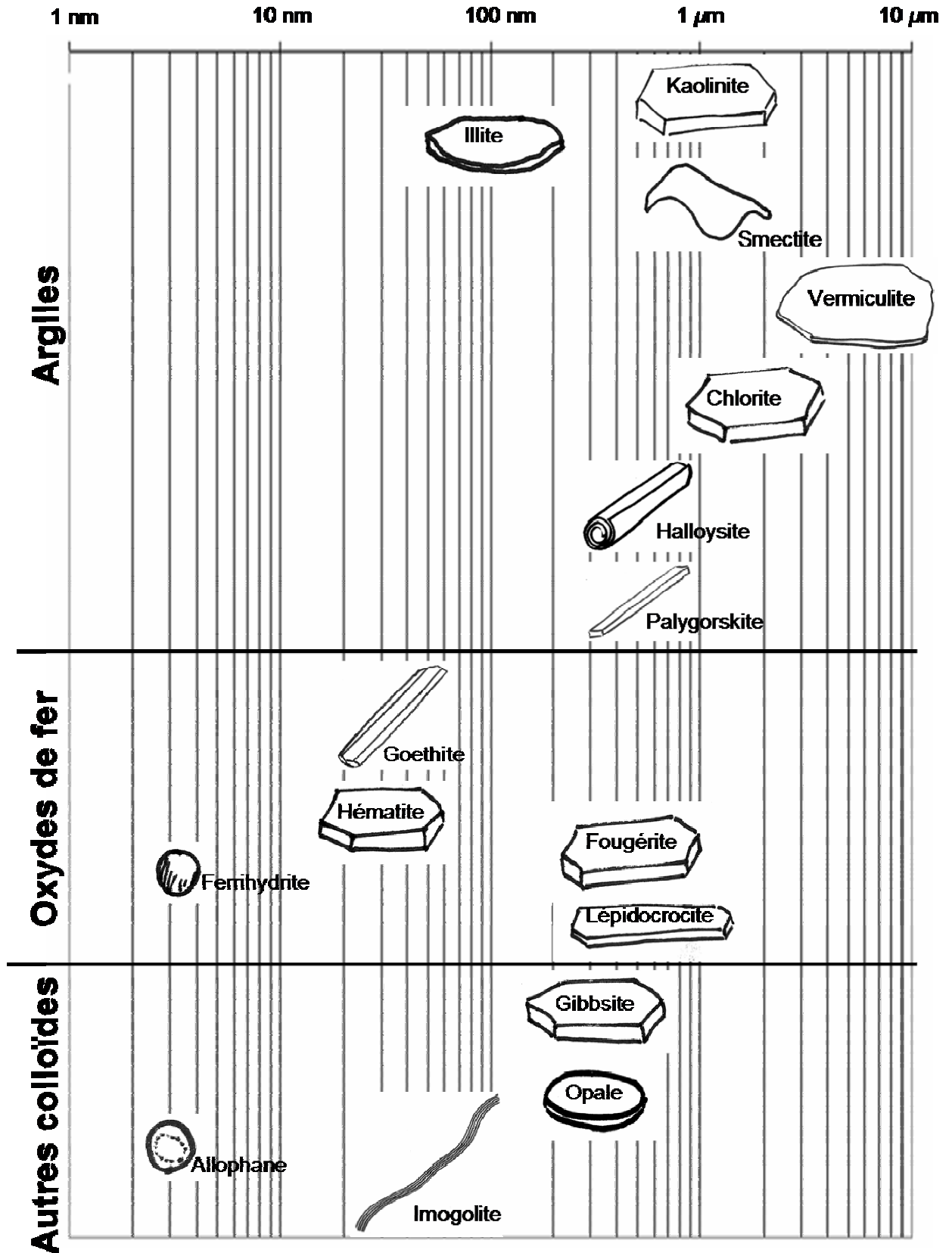
- Affinité avec l'eau

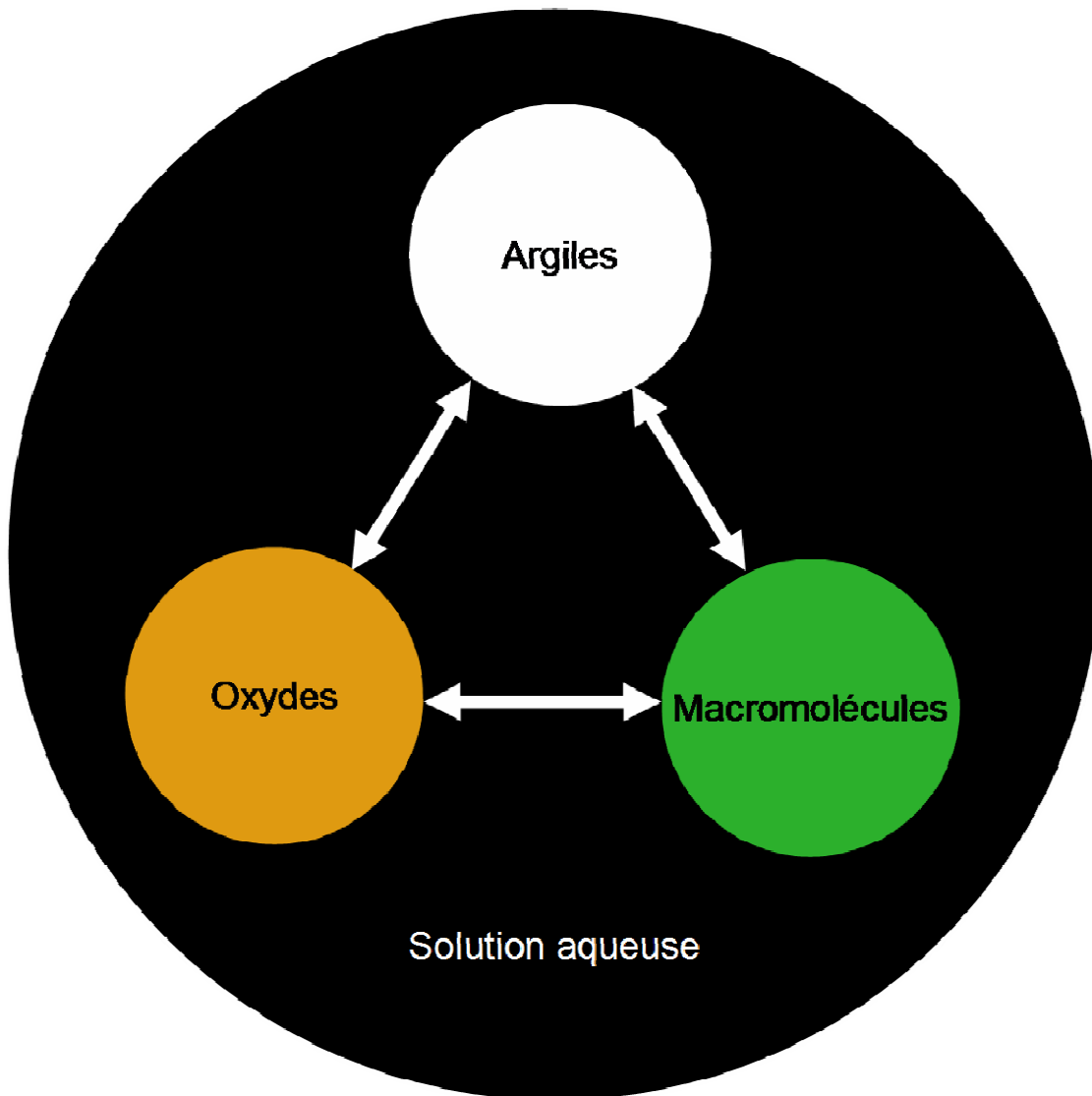
Les molécules d'eau présentent une plus grande affinité avec les surfaces des oxydes d'aluminium et de fer qu'avec les faces tétraédriques des argiles ou les surfaces de silice. Ceci explique pourquoi les ions monovalents à faibles énergies d'hydratation sont plus facilement fixés par les argiles tandis que les ions monovalents à forte énergie d'hydratation préfèrent les surfaces des oxydes d'aluminium et de fer.

- Taille des particules

Globalement, les oxydes sont des particules plus petites que les argiles. Ils peuvent ainsi recouvrir les argiles et leur imposer leur charge de surface, même s'ils ne sont pas majoritaires.

La figure ci-dessous représente les différents colloïdes du sol ainsi que leurs principales morphologies et ordres de grandeur (plus grande dimension).





La dialectique du dur et du mou commande toutes les images que nous nous faisons de la matière intime des choses. [...] Dur et mou sont les premiers qualificatifs que reçoit la résistance de la matière, la première existence dynamique du monde résistant. Dans la connaissance dynamique de la matière [...] rien n'est clair si nous ne posons pas d'abord les deux termes dur et mou. [...] dans l'ordre de la matière, le oui et le non se disent mou et dur. [...] les bases de l'imagination matérielle résident dans les images primitives de la dureté et de la mollesse. [...] Le marteau ou la truelle en main, nous ne sommes plus seuls, nous avons un adversaire, nous avons quelque chose à faire.

Gaston Bachelard

3. Interactions entre colloïdes

Les terres utilisées pour construire sont généralement extraites sous l'horizon de terre végétale de surface. Elles sont essentiellement minérales et exemptes de molécules organiques. La fraction fine inférieure à 2 microns, qui constitue le liant du matériau terre, est alors constituée d'un mélange d'argiles, au sens minéralogique, et d'oxydes. Sur le terrain, les artisans ajoutent parfois des macromolécules d'origine animale ou végétale pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux produits. Dans ce cas, le liant est un mélange de trois constituants : argiles, oxydes et macromolécules. Cette stabilisation organique peut être très efficace et inspire la confection de matériaux innovants pour la construction. Pour comprendre et améliorer les recettes traditionnelles, il est aujourd'hui essentiel de décrire les interactions entre ces trois familles de colloïdes ainsi que leurs différentes façons de s'assembler, pour ensuite établir un lien entre les microstructures des mélanges obtenus et les propriétés du matériau observées à notre échelle. L'enjeu scientifique de la compréhension de ces mécanismes dépasse largement le champ de la construction en terre puisque les mélanges d'argiles, d'oxydes et de macromolécules constituent le liant de la terre végétale, interface essentielle entre le monde minéral et le monde vivant. Pour avancer dans la compréhension de ces mélanges tripartites, il faut commencer par étudier les matériaux exempts de matière organique, seulement constitués d'argiles et d'oxydes. Il est essentiel de bien faire la distinction entre les propriétés colloïdales des oxydes et celles des argiles. D'ailleurs, la description des mélanges d'oxydes et d'eau éclaire la compréhension des mélanges plus complexes d'argiles et d'eau, car les bords des plaquettes d'argile ont une réactivité de surface de « type oxyde », différente de celle des faces. Dans ce chapitre, nous aborderons la relation entre les propriétés de surface des particules et la rhéologie des suspensions concentrées. Les interactions oxyde-oxyde, les plus simples, seront vues en premier. Puis le cas des interactions argile-argile sera abordé. Dans un troisième temps, la question des mélanges argiles-oxydes sera étudiée sous l'angle général de l'hétérocoagulation, qui est l'étude des interactions de particules de charges opposées et des propriétés colloïdales de leurs mélanges. Les mélanges argile-eau sont d'ailleurs un cas unique de système hétérocoagulé dans lequel des surfaces de réactivité différentes sont situées sur la même particule.

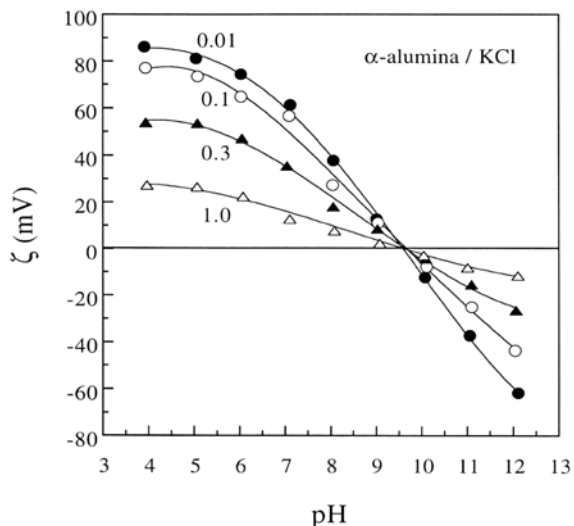


Fig. 1 – Potentiel zêta de particules d' α -alumine en fonction du pH pour différentes concentrations en KCl (mol.l⁻¹). D'après Johnson et al. (1999a).

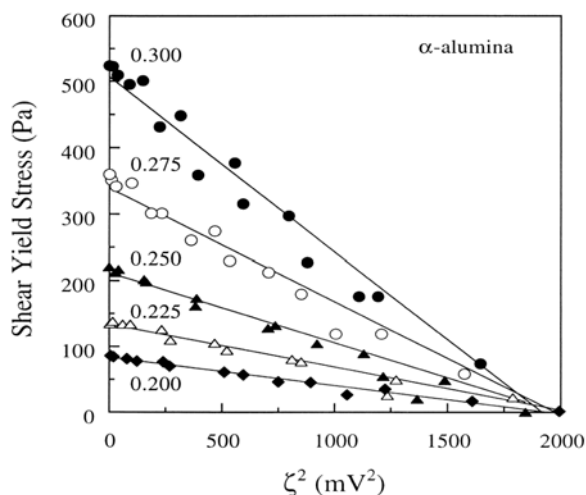


Fig. 2 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d' α -alumine en fonction du carré du potentiel zêta, tracées pour différentes fractions volumiques solides. D'après Johnson et al. (1998), Johnson et al. (2000).

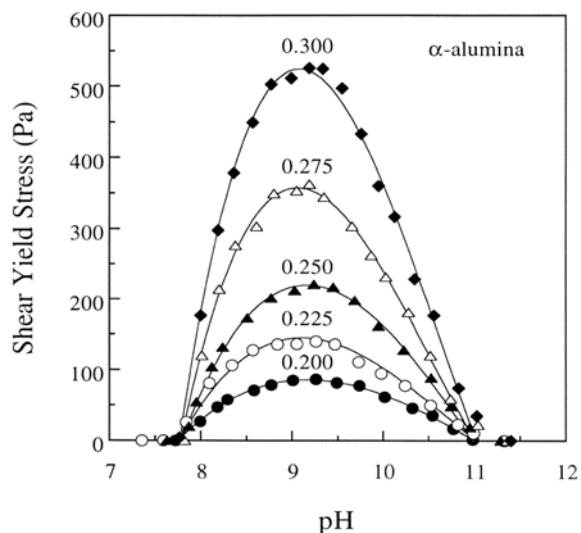


Fig. 3 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d' α -alumine en fonction du pH, tracées pour différentes fractions volumiques solides. Adapté par Johnson et al. (2000) d'après Scales et al. (1998).

3.1. Interactions oxyde-oxyde

En raison de la présence simultanée de charges variables et permanentes sur les particules d'argile, les suspensions d'oxydes (Cornell et Schwertmann, 1997 ; Jolivet et al., 1994), qui possèdent seulement des charges variables, sont des systèmes plus simples. Les interactions entre particules et les propriétés observables à notre échelle associées, comme la rhéologie des suspensions concentrées (Johnson et al., 2000) et la stabilité des suspensions diluées, évoluent de manière symétrique autour d'un « axe central » : le Point Isoélectrique (pH où la mobilité électrophorétique s'annule – Fig. 1). En l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique des ions présents en solution, ce PIE correspond également au Point de Charge Nulle (pH où la charge de surface s'annule, mesuré par titrage potentiométrique). La relation entre les propriétés de surfaces des oxydes du sol, les interactions entre particules et la rhéologie des suspensions concentrées est illustrée ici avec l' α -alumine, oxyde d'aluminium possédant la même structure cristalline que l'hématite.

Effet du potentiel zêta

Quand deux particules de charges identiques se rapprochent, les atmosphères de contre-ions qui les entourent s'interpénètrent. La concentration d'ions entre les surfaces augmente par rapport à celle de la solution, ce qui induit une force répulsive de nature osmotique. D'après la théorie DLVO, cette force répulsive est proportionnelle au carré du potentiel zêta. Cette théorie semble très bien se confirmer puisque la contrainte d'écoulement de suspensions d' α -alumine est parfaitement proportionnelle à l'inverse du carré du potentiel zêta (Fig. 2). La contrainte d'écoulement se définit comme la contrainte minimale de cisaillement à appliquer à un matériau pour le faire s'écouler : elle correspond à la transition entre un état « solide », généralement caractérisé par une certaine élasticité, et un état liquide, caractérisé par une certaine viscosité apparente. La contrainte d'écoulement est proportionnelle à la fois au nombre de liaisons entre particules par unité de volume et à l'intensité des forces attractives de ces liaisons. Elle est maximale lorsque le potentiel zêta s'annule, comme ceci est parfaitement illustré par la Fig. 1 et la Fig. 3. Seules les interactions attractives de Van der Waals sont alors opérantes.

Effet du pH

Lorsque le pH de la suspension s'écarte du PIE, la contrainte d'écoulement décroît de façon parabolique (Fig. 3) au fur et à mesure que l'intensité du potentiel zêta augmente, qu'il soit positif ou négatif, et que la force répulsive osmotique augmente. Lorsque ces forces répulsives deviennent supérieures aux forces attractives de Van der Waals, les particules sont dispersées et la contrainte d'écoulement disparaît. Cette évolution de la rhéologie de part et d'autre du pH est symétrique à l'évolution de la stabilité des suspensions diluées. La Fig. 4 montre la vitesse de coagulation des particules d'hématites en fonction du pH à concentration en électrolyte fixée. La vitesse maximale d'agrégation est atteinte au voisinage du PIE de l'oxyde. C'est aussi à ce pH que la vitesse de sédimentation est la plus grande : dès que l'on s'éloigne de ce pH, les particules sont dispersées et restent longtemps en suspension.

Effet du sel

Lorsqu'un sel est ajouté dans une suspension de particules d'oxyde, l'intensité du potentiel zêta diminue (Fig. 1). Par conséquent, les forces répulsives de nature osmotique diminuent et l'attraction nette entre particules augmente. La couche diffuse est comprimée, permettant aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les interactions attractives de Van der Waals soient importantes. Pour les pH éloignés du PIE, la vitesse d'agrégation des suspensions diluées augmente avec la concentration en électrolyte, jusqu'à devenir égale à celle observée au PIE (Fig. 4). Pour les suspensions concentrées et pour les pH éloignés du point isoélectrique, la

contrainte d'écoulement augmente (Fig. 5). Curieusement, elle diminue au voisinage du PIE avec l'augmentation de la concentration en sel (Fig. 5). Ce dernier comportement est le signe d'une répulsion structurale de courte portée, liée à la présence d'ions, d'une autre nature que la force répulsive osmotique. Cette autre interaction répulsive constitue une barrière d'approche des particules à courte distance générée par la présence d'une couche d'ions adsorbés sur les surfaces qui empêchent les particules de venir en contact.

Effet de la nature de l'électrolyte

Ces répulsions à courte distance dépendent de la nature de l'ion. D'après le modèle des ions et des surfaces structurants ou brisants (Bérubé et de Bruyn, 1968 ; Dumont, 1990a), ces interactions à courtes distances sont d'autant plus grandes que la pénétration des ions dans la couche d'eau adsorbée à la surface (couche compacte de Stern) est faible. Ces ions provoquent alors une plus grande barrière physique à l'approche des particules. En pratique, les ions qui induisent les répulsions à courte distance les plus fortes sont ceux dont les propriétés de structuration de l'eau sont différentes de celles des surfaces. Ainsi pour l' α -alumine (Fig. 6) qui possède des surfaces structurantes, la contrainte d'écoulement au voisinage du PIE est plus faible en présence des gros cations faiblement hydratés et faiblement structurants de césium et de potassium qu'en présence des petits cations fortement hydratés de sodium et de lithium. La même tendance est observée pour des pH éloignés du PIE. En effet, les interactions répulsives à longue portée sont aussi plus faibles lorsque l'ion pénètre dans la couche de Stern, l'ion diminuant alors fortement le potentiel zêta. Sur toute la gamme de pH, la contrainte d'écoulement de suspension d'alumine décroît selon la séquence $Li > Na > K > Cs$.

Comportement anormal de la silice

Les forces d'hydratation répulsives à courte portée sont à l'origine du comportement « anormal » de la silice (Franks, 2002 ; Allen et Matijevic, 1969). Au voisinage de son PIE, situé autour de pH 2, la silice forme des suspensions stables, même en présence de solutions salines concentrées, et coagule au-delà de pH 5-6 : plus le pH s'écarte du PIE, plus la quantité de sel nécessaire pour provoquer la coagulation est faible. Ces comportements sont inversés par rapport à ceux des oxydes métalliques présents dans les sols (gibbsite, hématite, goethite, ferrihydrite, lépidocrocite). Pour la silice, les ions qui pénètrent plus facilement dans la couche compacte de Stern sont les ions brisants : la séquence est inversée par rapport aux oxydes à PIE élevé. Pour la contrainte d'écoulement, la séquence $Li > Na > K > Cs$ devient $Cs > K > Na > Li$ (Fig. 7). Le maximum se décale vers les pH élevés, car le PIE de la silice se décale avec la concentration en sel, et ceux d'autant plus que le cation est structurant.

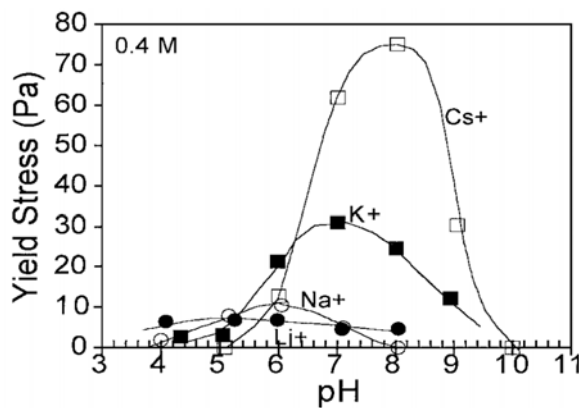


Fig. 7 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de silice en fonction du pH, tracées pour plusieurs solutions de chlorures (concentration 1,0 M). D'après Franks (2002).

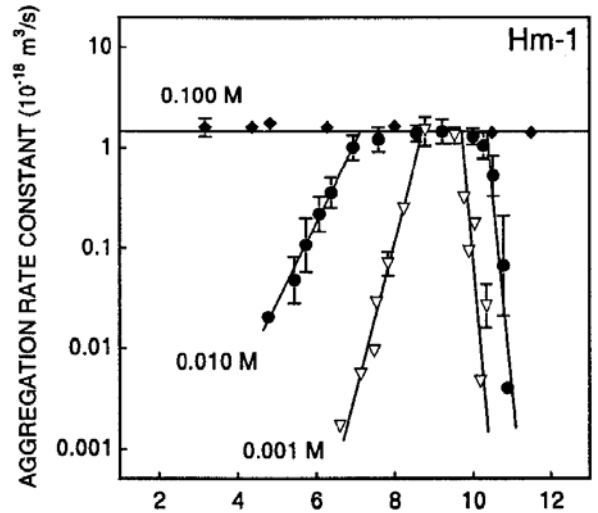


Fig. 4 – Constantes de vitesse absolue d'agrégation de particules d'hématite en fonction du pH pour différentes concentrations de $NaNO_3$. D'après Schudel et al. (1997).

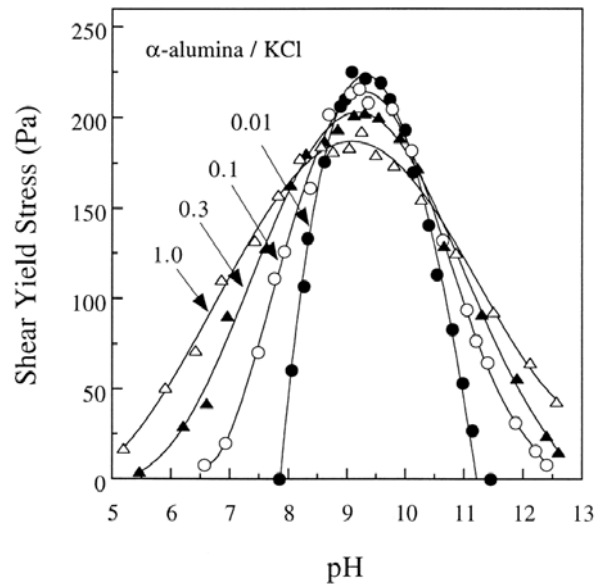


Fig. 5 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d' α -alumine en fonction du carré du pH, tracées pour différentes concentration en $mol.L^{-1}$ de KCl. D'après Johnson et al. (2000).

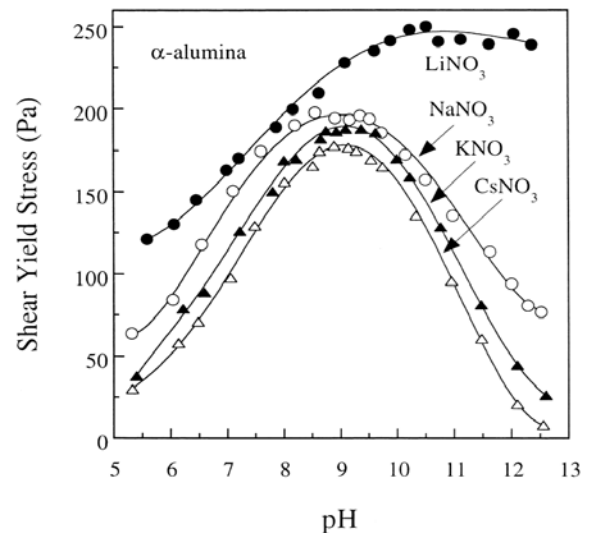


Fig. 6 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d' α -alumine en fonction du pH, tracées pour plusieurs nitrates de cations monovalents différents (concentration 1,0 M). D'après Johnson et al. (2000).

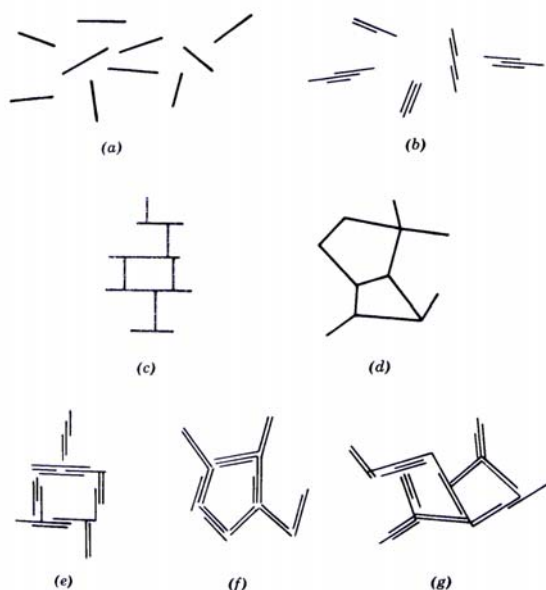


Fig. 8 – Différents modes d'associations des particules argileuses en suspension. Avec la terminologie introduite par Van Olphen : (a) « Dispersé » et « défloculé », (b) « agrégé » et « défloculé » (association face-face). (c) « Flocculé » bord-face et « dispersé ». (d) « Flocculé » bord-bord et « dispersé ». (e) « Flocculé » bord face et « agrégé ». (f) « Flocculé » bord-bord et « agrégé ». (g) « Flocculé » bord-face et bord-bord et « agrégé ». D'après Van Olphen (1963).

3.2. Interactions argile-argile

Un mélange saturé d'argile et d'eau forme une boue. Selon la quantité et le type d'argile qu'elle contient, cette boue peut être un fluide visqueux, une gelée élastique ou une glaise plastique (Van Damme et al. 1991). Le comportement visqueux, élastique ou plastique de la boue dépend de la nature des interactions entre particules et de la manière dont elles s'agencent dans l'espace. Ces interactions et cette organisation spatiale des particules d'argiles peuvent radicalement changer en fonction de la nature des ions et molécules dissous dans la phase liquide. Chaque boue d'argile est un milieu diphasique (Van Damme, 2002), comprenant une phase solide et une phase liquide. Cette phase liquide est la parfaite image en négatif de la phase solide : elle est aussi complexe et son influence sur les propriétés des matériaux obtenus est aussi importante. Par exemple, au niveau structural, la diversité de tailles de grains correspond la diversité de tailles de pores. Au niveau chimique, les substances les plus solubles libèrent dans la phase liquide des ions qui interagissent avec les argiles et contrôlent les propriétés des matériaux obtenus. En particulier, les variations d'acidité, mesurée par le pH, et de salinité, mesurée par la force ionique, modifient considérablement la viscosité apparente¹ des terres naturelles pour des teneurs en eau identiques. Ces variations de viscosité apparente sont généralement décrits par 3 modes d'associations différents des argiles : l'état dispersé, où les particules se repoussent et où la viscosité apparente est minimale, l'état agrégé de type château de carte, où les particules sont agrégées par les bords et les faces et où la viscosité apparente est maximale, et enfin l'état agrégé compact, où les particules sont agrégées par les faces et où la viscosité apparente diminue à nouveau (Van Olphen, 1963).

Différents modes d'association

Les oxydes sont des systèmes plus simples que les argiles parce qu'ils sont « binaires » : soit les particules se repoussent et elles sont dispersées, soit elles s'attirent et elles sont coagulées. Les argiles se différencient des oxydes parce qu'elles peuvent s'associer de plusieurs façons différentes. En raison de la présence simultanée sur la particule de charges variables sur les bords et de charges permanentes sur les faces, il existe un état dispersé mais plusieurs états flocculés. Cette complexité entraîne un flou dans la terminologie employée pour qualifier les états où les particules sont associées. Ainsi, les plus grands spécialistes de la science colloïdale des argiles emploient les termes agrégés, flocculés ou coagulés avec des sens différents.

Pour Lagaly (Abend et Lagaly, 2000) et Theng (Theng, 1979), le mot *coagulé* désigne une dispersion déstabilisée par des sels tandis que le mot *floculé* désigne une dispersion déstabilisée par des polymères. Cette distinction est courante dans le domaine du traitement des eaux, où les particules colloïdales en suspension sont séparées de l'eau par les procédés dits de « coagulation-floculation ». Dans un premier temps, les particules coagulent sous l'action d'un sel de métal trivalent qualifié de coagulant (alun, sulfate de fer, etc.) pour former des floccs de petite taille. Dans un deuxième temps, ces floccs sont consolidés et agrandis par ajout d'un polymère qualifié de flocculant.

Pour Van Olphen (Van Olphen 1963), les mots *floculé* et *agrégé* permettent de distinguer la manière dont les particules peuvent s'associer selon trois liaisons différentes : face-face, bord-face ou bord-bord. *Floculé* indique une association de type bord-face ou bord-bord. *Agrégé* indique une association de type face-face et peut être employé indifféremment pour désigner l'agrégation de plusieurs plaquettes ou le nombre de feuillettes *agrégés* dans une particule. L'inverse de la floculation, c'est-à-dire la dissociation de

Viscosité apparente en fonction du pH ($D=50 \text{ s}^{-1}$)

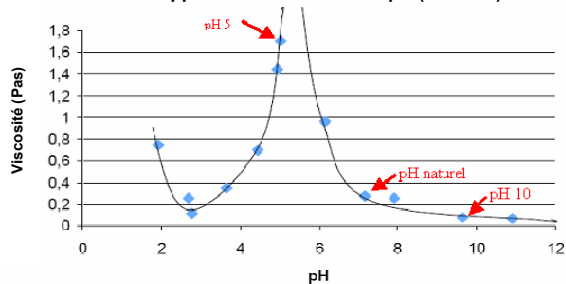


Fig. 9 – Viscosité apparente (à vitesse de déformation imposée de 50 s^{-1}) en fonction du pH d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns. Les boues à pH 5 et pH 10 sont représentées en image sur la Fig. 11 et la Fig. 12.

Viscosité en fonction du pH ($D=50 \text{ s}^{-1}$)

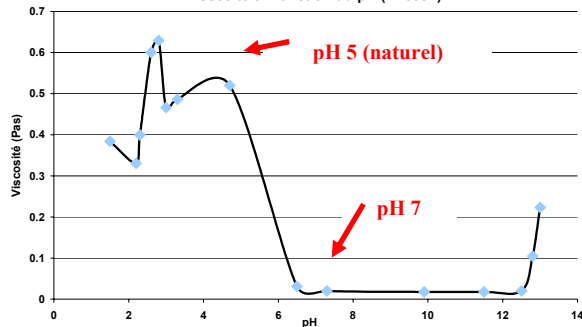


Fig. 10 – Viscosité apparente (à vitesse de déformation imposée de 50 s^{-1}) en fonction du pH d'une boue de terre de Bretagne (France) tamisée à 200 microns. Les boues à pH 5 et pH 10 sont représentées en image sur la Fig. 13 et la Fig. 14.

¹ En mécanique des fluides, la viscosité apparente désigne la capacité d'un fluide à s'écouler. En langage courant, on utilise aussi le terme de fluidité. Lorsque la viscosité apparente augmente, la fluidité diminue.

particules liées par une liaison bord-face ou bord-bord, est qualifiée de *déflocculation*. L'inverse de l'agrégation, c'est-à-dire la division d'un *agrégat* de type face-face en lamelles plus fines, est qualifié de *dispersion*. A partir de cette terminologie, Van Olphen distingue 7 modes d'association différents dans les suspensions d'argile, représentés sur la Fig. 8. Dans la suite du document, les termes *agrégé*, *floculé*, *coagulé*, *déstabilisé* d'une part et *déflocculé*, *dispersé*, *stabilisé* d'autre part seront utilisés indifféremment, sans faire appel aux définitions introduites par Theng, Lagaly et Van Olphen. Le type de liaison sera explicitement mentionné si besoin. Malgré la subtilité et la richesse des distinctions de Van Olphen, les grandes différences de viscosité apparente des boues d'argiles en fonction de la constitution chimique de la solution aqueuse (pH, force ionique, etc.) sont généralement interprétées selon 3 modes d'association seulement : l'état dispersé, l'état floculé de type bord-face surnommé en *château de carte*, l'état agrégé de type face-face surnommé en *bande*. Les principales relations entre les propriétés d'écoulement et les interactions entre particules peuvent être résumées ainsi :

- la viscosité apparente augmente lorsque des liaisons de type bord-face ou bord-bord se forment (et inversement)
- la viscosité apparente diminue lorsque des liaisons de type face-face se forment (et inversement)

Effet du pH

Comportement d'argiles naturelles

La courbe ci-contre (Fig. 9) représente l'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns. Le pH naturel de la terre est de 7,2. Il est augmenté par ajout d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et diminué par ajout d'acide nitrique (HNO_3) dans l'eau pure. Les variations de viscosité apparente obtenues sont spectaculaires : à pH 5, la boue est plastique (Fig. 11), alors qu'à pH 10, elle est quasiment liquide (Fig. 12). Les quantités d'hydroxyde d'ammonium et d'acide nitrique ajoutées sont pourtant extrêmement faibles (de l'ordre de 0,3% par rapport à la masse de terre sèche). A pH naturel, la terre présente une viscosité apparente intermédiaire. La courbe ci-contre (Fig. 10) est celle obtenue pour une terre de Bretagne (France) également tamisée à 200 microns. Le pH naturel de la terre est de 5. Il a été augmenté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) et diminué par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) dans l'eau pure. Entre pH 5 (Fig. 13) et pH 7 (Fig. 14), la chute de viscosité apparente est telle que celle-ci devient trop faible pour pouvoir être mesurée (valeur proche de 0). Au pH naturel, la terre n'a pas atteint sa limite de plasticité alors qu'elle est liquide à pH 7, avec seulement 0,1% d'hydroxyde de sodium par rapport à la masse de terre sèche. Il est intéressant de constater ici que, à pH naturel, la viscosité apparente de la terre est proche du maximum. L'allure de ces courbes est similaire à celles obtenues par (Benna et al., 1999) pour les boues de trois smectites (argiles gonflantes) sodiques purifiées (HP, GP et WP) (Fig. 17). Dans les 5 cas (terre du Dauphiné, terre de Bretagne, smectites sodiques purifiées HP, GP, WP), 3 faits sont observés :

- un pic de viscosité apparente en milieu légèrement acide (entre pH 3 et pH 6)
- une chute brutale de viscosité apparente en milieu légèrement basique, aux alentours de pH 8-10
- une chute de viscosité apparente en milieu très acide, aux alentours de pH 1-3

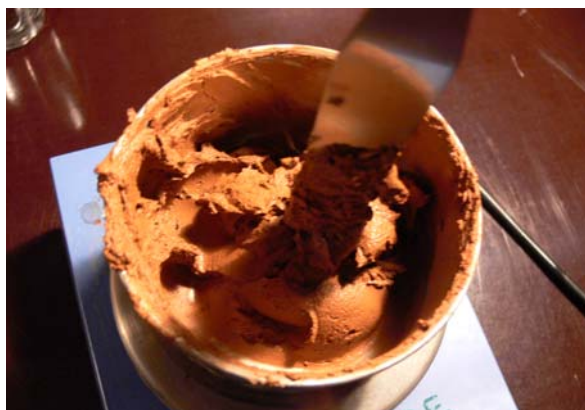


Fig. 11 – Boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns à pH 5.

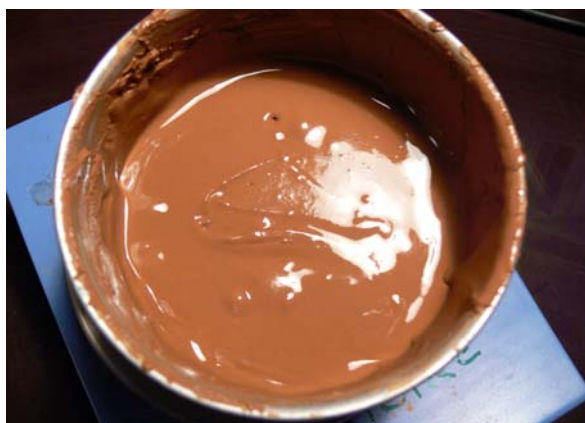


Fig. 12 – Même boue que sur la figure précédente à pH 10.



Fig. 13 – Boue de terre à pisé terre de Bretagne (France) tamisée à 200 microns à pH naturel (5).



Fig. 14 – Même boue que sur la figure précédente à pH 7.

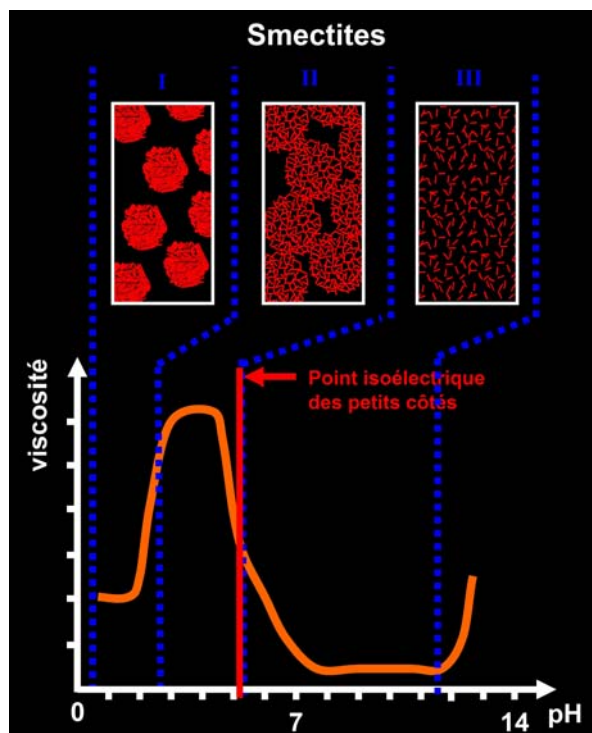


Fig. 15 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH d'une boue d'argile et des différents états d'agrégation des particules d'argile correspondants. Le pic de viscosité apparente (zone II) correspond à la formation d'agrégats très poreux en château de cartes (liaisons bord-face), la baisse de viscosité apparente en milieu légèrement basique (zone III) correspond à l'état dispersé, la baisse de viscosité apparente en milieu très acide (zone I) correspond à la formation d'agrégats faiblement poreux (liaisons face-face).

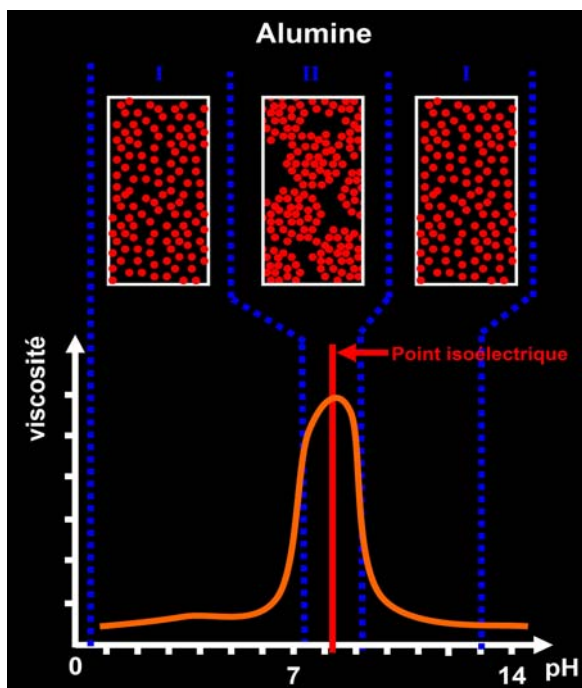


Fig. 16 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH d'une boue de particules d'alumine colloïdale et états de dispersion correspondants. Le pic de viscosité apparente (zone II) correspond à l'état flocculé, aux alentours du point isoélectrique (pH 9 pour l'alumine). La baisse de viscosité apparente en milieu acide et en milieu très basique (zone I) correspond à l'état dispersé.

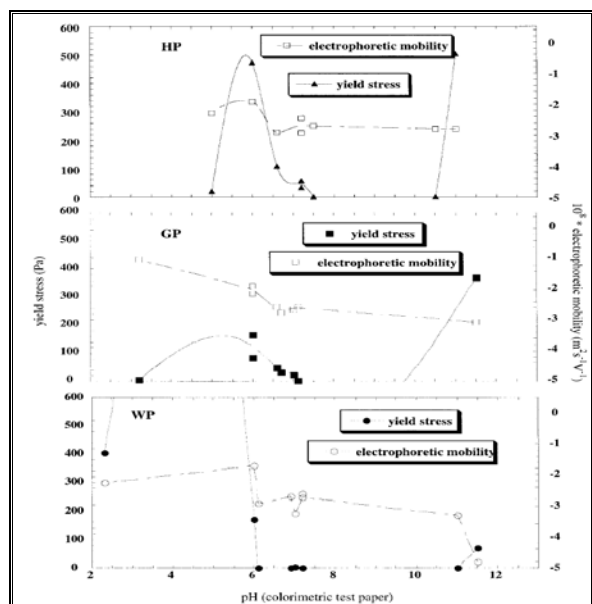


Fig. 17 - Variation de la contrainte d'écoulement et de la mobilité électrophorétique de 3 dispersions de smectites sodiques purifiées en fonction du pH. HP : échantillon de bentonite provenant du sud-est de la Tunisie. GP : échantillon de bentonite provenant du sud-ouest de la Tunisie. WP : échantillon de bentonite provenant de Wyoming aux USA. D'après Benna et al. (1999).

Comparaison avec des argiles pures

En première approche, ce type de comportement rhéologique (Fig. 15) semble relativement similaire à celui de dispersions colloïdales de particules d'alumine (Al_2O_3) pour lesquelles un pic de viscosité apparente se produit au pH correspondant au point isoélectrique PIE (ou point de charge nulle PCN). Cependant, une différence fondamentale entre les argiles et des particules d'alumine provient du fait que les faces principales des plaquettes d'argile présentent une charge négative permanente indépendante du pH, alors que la charge de surface de l'alumine est essentiellement dépendante du pH : charge positive en milieu acide à pH inférieur au PIE et charge négative en milieu basique à pH supérieur au PIE. Les bords des particules de smectite portent également une charge dépendante du pH (positive en milieu acide, négative en milieu basique). Bien qu'ils ne représentent souvent qu'une très faible fraction de la surface totale, leur importance est capitale puisque la variation de leur charge électrique est en grande partie responsable des grandes variations de viscosité apparente observées lorsque le pH varie. Un élément particulièrement intéressant dans le travail de (Benna et al., 1999) est de montrer que le point isoélectrique des petits côtés des particules de smectite n'est pas situé au sommet du pic de seuil d'écoulement, mais légèrement après, entre pH 6 et 8 environ (Fig. 17). En somme, contrairement aux oxydes d'aluminium, dans le cas des argiles, le pic de seuil d'écoulement ne correspond pas au point isoélectrique des petits côtés.

Les variations de viscosité apparente de boues de smectites en fonction du pH sont intimement liées aux différentes manières dont les particules s'organisent dans l'espace, autrement dit à leur état de dispersion (Van Olphen 1963; Tombacz et Szekeres, 2004, 2006 ; Abend et Lagaly, 2000). Trois différents états de dispersion sont nécessaires pour expliquer les variations observées (Fig. 15) :

1. à pH légèrement acide (pH 3 – 6), zone II (Fig. 15), en dessous du point isoélectrique des bords des particules, les bords sont positifs et les faces négatives (Fig. 18). D'autre part, la faible concentration en électrolytes implique une répulsion entre les grandes faces négatives (Fig. 19). Les argiles forment des agrégats en château de carte (Fig. 20) qui se lient exclusivement selon des associations bord-face. Ce mode d'agrégation correspond au pic de viscosité apparente puisque ces agrégats, extrêmement poreux, piègent une grande partie de l'eau utilisable pour liquéfier le mélange (Fig. 21).
2. à pH légèrement basique, zone III (Fig. 15), au-delà du PIE_{bords} , les bords et les faces sont négatives (Fig. 18, 19, 20 et 21). Les particules se repoussent et sont dispersées. La viscosité apparente chute brutalement.
3. à pH très acide (pH 1-3), zone I (Fig. 15), les bords sont positifs et les faces sont négatives comme dans le premier cas. Cependant la forte concentration en électrolyte, due d'une part à la grande quantité d'HCl dans la solution et d'autre part à l'attaque partielle des minéraux (libération de cations divalents et trivalents), implique une attraction entre les faces négatives et une diminution des forces attractives entre bords positifs et faces négatives. La structure en château de carte s'effondre et il se forme des agrégats plus compacts que les premiers. Ce mode d'agrégation, qui piège moins d'eau au sein des agrégats, conduit à une viscosité apparente plus faible que dans le cas de l'agrégation en château de carte.

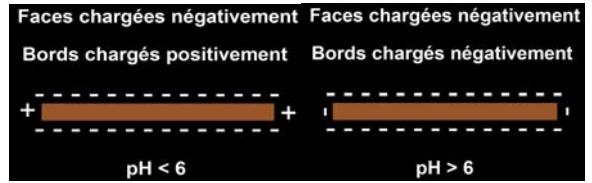


Fig. 18 – Les plaquettes d'argiles portent généralement une charge négative permanente sur les faces et une charge variable sur les bords, positive en dessous du point isoélectrique des bords, négative au-dessus. La valeur du PIE_{bords} donnée ici à titre indicatif à pH 6, n'est pas communément admise et fait encore l'objet de débats. Pour la kaolinite, la situation est peut-être différente : une face à charge variable, une face à charge permanente, des bords à charge variable.

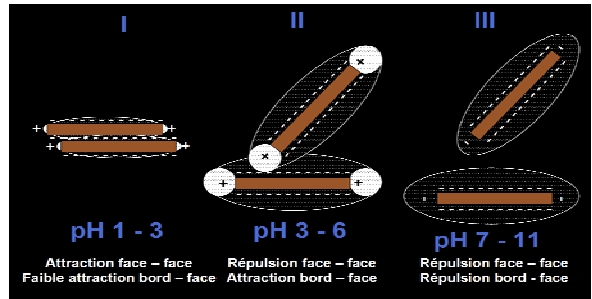


Fig. 19 – 3 modes d'association différents des plaquettes d'argile. A pH légèrement acide (cas II), les bords sont positifs, ce qui conduit à une attraction bord-face. Les couches diffuses, très étendues, créent une répulsion entre les faces. A pH basique (cas III), les bords sont négatifs et les particules sont dispersées. A pH très acide (cas I), la forte concentration en électrolyte ainsi que la dissolution de l'argile, qui libère des cations trivalents, compriment fortement la couche diffuse : l'attraction entre surfaces de charges opposées diminue, celle entre surfaces de même charge augmente.

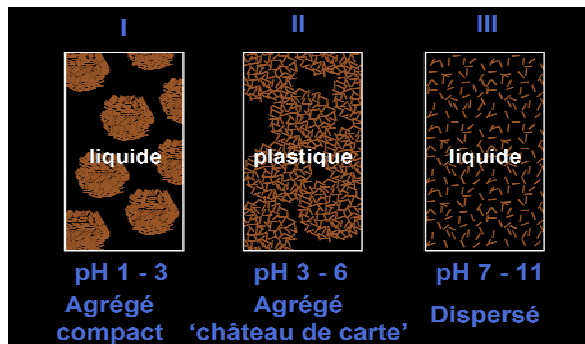


Fig. 20 – 3 organisations spatiales différentes des argiles.

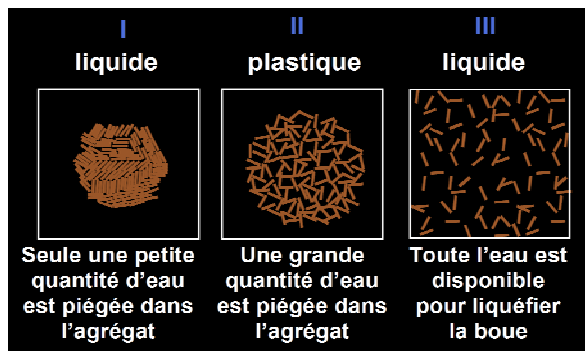


Fig. 21 – Effet des 3 organisations spatiales sur la viscosité apparente.

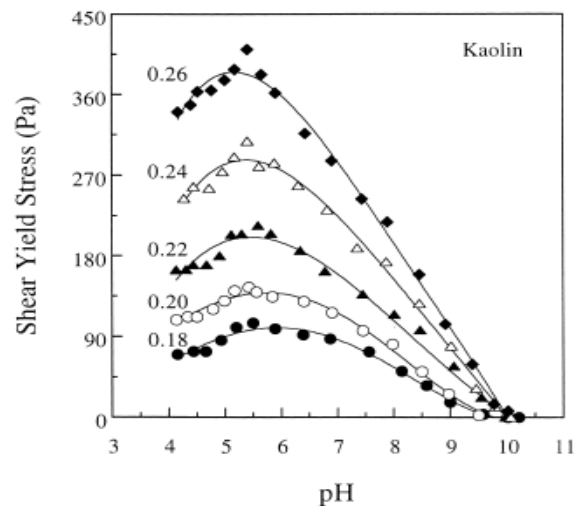


Fig. 22 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de kaolinite en fonction du pH, tracées pour différentes fractions volumiques solides. D'après Johnson et al. (2000).

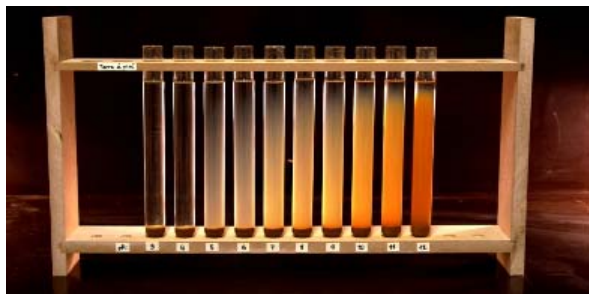


Fig. 23 – Stabilité de suspensions d'argile de la terre à pisé du Dauphiné (France) en fonction du pH. Valeurs du pH de gauche à droite : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Le comportement anormal à pH 3 et 4 met en évidence l'existence d'un état coagulé, qui sédimente rapidement, mais ne correspond pas au maximum de viscosité apparente, situé à pH 5 (voir Fig. 9).

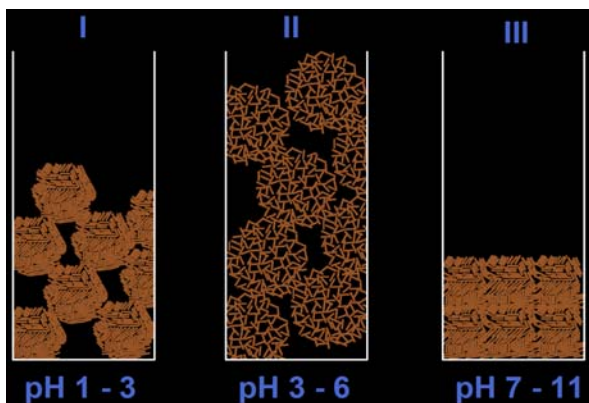


Fig. 24 – Représentation schématique de la hauteur de sédimentation pour les 3 modes d'association différents.

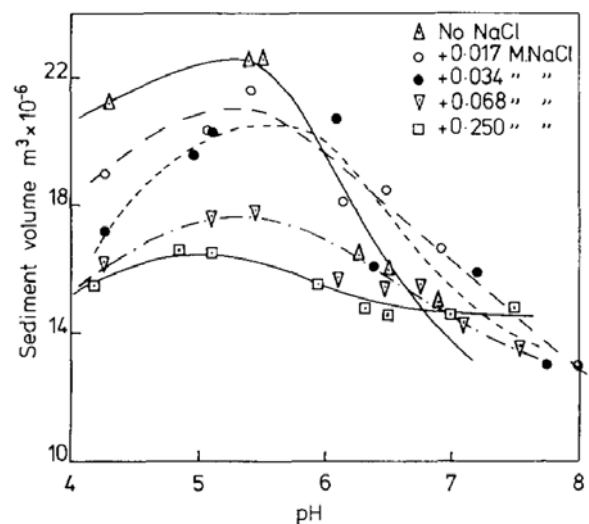


Fig. 25 – Effet du pH et du NaCl sur le volume des sédiments de suspensions de Porcelaine. Le maximum entre pH 5-6 correspond au pic de viscosité apparente des suspensions concentrées (Fig. 22). D'après Melton et Rand (1977b).

Pour comparaison, la Fig. 16 est une représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente d'une dispersion colloïdale d'alumine. Elle permet de comparer les différences de comportement rhéologique entre les smectites et l'alumine. Dans le cas de l'alumine, il n'y a que deux états de dispersion :

- coagulé, au voisinage du point de charge nul, vers pH 9 (les forces de Van der Waals agglomèrent les particules)
- dispersé, à pH acide (les surfaces sont chargées positivement et se repoussent) et à pH basique (les surfaces sont chargées négativement et se repoussent)

Dans le cas des argiles, il y a 3 états de dispersions :

- agrégé de type château de carte (zone II)
- dispersé (zone III)
- agrégé « compact » (zone I)

Dans cette description, l'association en château de carte désigne aussi bien des interactions de type bord-face que de type bord-bord, correspondant respectivement au mode c et au mode d de Van Olphen. Il n'existe pas d'études ayant mis en évidence de manière expérimentale l'existence d'un type d'association plutôt que l'autre, bien que l'hypothèse ait été soulevée (Rand et Melton, 1977 ; Melton et Rand, 1977a). On peut cependant imaginer qu'un empilement en château de carte de type bord-bord conduise à des agrégats contenant des porosités encore plus grandes qu'un empilement en château de carte de type bord-face. Cependant, Van Olphen lui-même ne fait pas appel à ces subtiles différences pour donner une interprétation aux différences de viscosité apparente observées avec le pH et la concentration en sel.

Différences entre argiles et oxydes

Comme les smectites, les kaolinites (Fig. 22) présentent un pic de viscosité apparente pour des pH légèrement acides (autour de pH 5-6). Il semble donc que le raisonnement précédent soit aussi valable pour cette argile. A ce stade, il est intéressant de rappeler les différences entre oxydes et argiles. Toutes les propriétés colloïdales des oxydes sont centrées autour de leur Point de Charge Nulle, qui peut être considéré comme un Point Isoélectrique. Dans le cas des argiles, le Point Isoélectrique (pH où les particules en suspension s'immobilisent dans un champ électrique) n'est pas un Point de Charge Nulle : le PIE des argiles représente le pH où la charge négative permanente équilibre la charge positive variable. Très souvent, ce PIE n'existe pas car la charge positive variable n'est jamais suffisante pour contrer la charge permanente des argiles. Les PIE les plus élevés relevés dans la littérature pour la kaolinite sont de 3-4 environ. Le pic de viscosité apparente ne correspond donc pas au PIE des argiles. Il ne correspond pas non plus au PIE des oxydes, puisque d'après de nombreux auteurs (Rand et Melton, 1977 ; Tombacz et Szekeres, 2004, 2006 ; Abend et Lagaly, 2000 ; Benna et al., 1999), ce PIE_{bord} est supérieur ou égal à 6. Dans le cas des oxydes, le pic de viscosité apparente correspond au pH où la vitesse de coagulation et de sédimentation des suspensions est maximum : de part et d'autre de ce pH, les particules forment des suspensions stables qui sédimentent lentement. Cette symétrie n'est pas observée avec les argiles (Fig. 23) : si à pH basique, au-delà du pic de viscosité apparente (Fig. 9), on observe bien des suspensions stables, à pH très acide, en dessous du pic de viscosité apparente, les suspensions sédimentent rapidement. En revanche, si ces suspensions sédimentent suffisamment longtemps, on observe une correspondance entre le pic de viscosité apparente et la hauteur maximale du sédiment (Melton et Rand, 1977b) : Fig. 22, Fig. 24 et Fig. 25. Cela confirme l'existence d'agrégats compacts à pH très acide, qui sédimentent rapidement mais sont moins volumineux que les agrégats de type château de carte.

Comparaison des courbes de viscosité de 3 argiles différentes

Les 3 figures ci-contre montrent les courbes de contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation imposée pour 3 argiles différentes (muscovite² Fig. 26, montmorillonite Fig. 27a, kaolinite Fig. 27b) tracées pour 3 pH différents. Le comportement rhéologique de ces 3 argiles est globalement similaire. Vers pH 5, la viscosité apparente est maximale, ce qui confirme l'existence d'une structure en château de carte. A ce pH, la boue présente d'ailleurs un très grand seuil d'écoulement, lié à l'existence d'un réseau de particules interconnectées en château de carte et à son effondrement au fur et à mesure que l'écoulement progresse. Lorsque le pH augmente jusqu'à pH 7-8, le seuil d'écoulement disparaît et la viscosité apparente chute : les particules sont dispersées et l'écoulement est presque newtonien. Les kaolinites semblent cependant beaucoup plus sensibles aux variations de pH : l'écart entre la courbe de contrainte de cisaillement à pH 5,3 et celle à pH 7,25 est beaucoup plus grand dans le cas de la kaolinite (Fig. 27b) que dans celui de la muscovite (Fig. 26) et de la montmorillonite (Fig. 27a). Les boues de kaolinite semblent donc beaucoup plus efficacement basculées de l'état plastique à l'état liquide lorsque le pH varie. Tombacz et Szekeres, 2006 observent d'ailleurs que les suspensions de kaolinite vers ces pHs forment d'énormes floccs par rapport aux montmorillonites (Fig. 28). Les plaquettes épaisses de kaolinite présentent des bords positifs plus larges que les fines lamelles de montmorillonite. De plus la face octaédrique de la kaolinite, comme les bords, portent des charges positives à pH acide. Le ratio de charges variables/charges permanentes plus grand des kaolinites explique leur plus grande sensibilité aux variations de pH.

Thixotropie et antithixotropie

Les Fig. 27a, pour la montmorillonite, et Fig. 27b, pour la kaolinite, font apparaître les variations de contrainte de cisaillement à la montée, c'est-à-dire lorsque la vitesse de déformation augmente, et à la descente, lorsque la vitesse diminue. Une hystérésis marquée apparaît vers pH 5 et s'estompe vers pH 7-8. Cela signifie qu'à pH 5, les boues sont *thixotropes* : leur viscosité apparente change en fonction de leur histoire. Une lecture attentive du sens des flèches, indiquant le sens de la montée et de la descente, révèle un résultat surprenant. Pour la montmorillonite, la viscosité apparente est plus faible à la descente qu'à la montée, ce qui, intuitivement, est compréhensible. Tandis que l'inverse est observé pour la kaolinite. La montmorillonite est *thixotrope* tandis que la kaolinite est *antithixotrope*. Pour les montmorillonites, à pH acide, un réseau de fines lamelles assemblées par des liaisons bord-face se forment et présentent des propriétés élastiques, comme un solide, tant que la contrainte appliquée est inférieure au seuil d'écoulement. Au-delà, le réseau est rompu graduellement au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Lors de la redescende, ce réseau ne peut se reformer instantanément. Ainsi de plus faibles viscosités apparentes sont mesurées sur les courbes descendantes que sur les courbes montantes. Selon Tombacz et Szekeres (2006), le comportement antithixotrope de la kaolinite réside dans l'existence de deux types de liaisons à pH acide : liaisons bord (+) – face tétraédrique (-) et liaisons face tétraédrique (-) – face octaédrique (+). Les liaisons face T(-) – face O (+) sont supposées plus faibles que les liaisons bord (+) – face (-). Ainsi le cisaillement de la boue de kaolinite entraîne la rupture des liaisons face-face avant celle des liaisons bord-face. A la descente, de nouvelles liaisons bord-face peuvent se former au dépend de la reformation de liaisons face-face : la structure pleinement déployée en château de carte entraîne une hausse de la viscosité apparente.

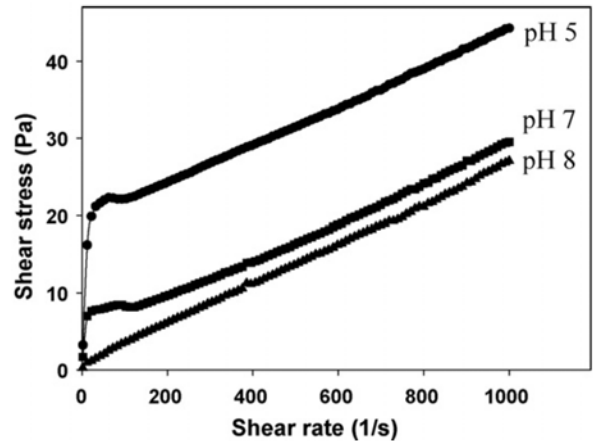


Fig. 26 – Courbes de viscosité typiques pour des suspensions de muscovite (fraction massique solide 57 wt.%) à 3 pH différents et 10^{-3} M KNO_3 . D'après Nosrati et al. (2009).

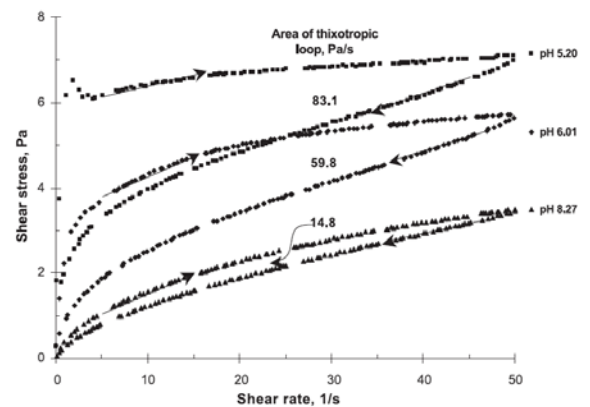


Fig. 27a – Courbes de viscosité mesurées en augmentant et en diminuant (voir sens des flèches) la vitesse de déformation pour des suspensions de montmorillonite-Na (4g/100g) à 0.01M NaCl et 3 pHs différents. D'après Tombacz et Szekeres (2004).

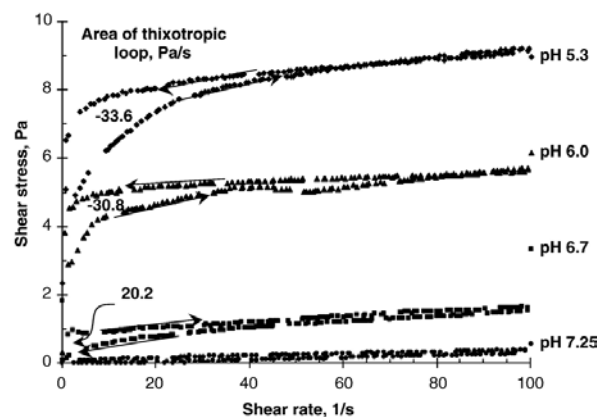


Fig. 27b – Courbes de viscosité mesurées en augmentant et en diminuant (voir sens des flèches) la vitesse de déformation pour des suspensions de kaolinite-Na (15g/100g) à 0.01M NaCl et 3 pHs différents. D'après Tombacz et Szekeres (2006).

² L'illite fait partie de la famille des micas, dont la muscovite est un des principaux représentants.

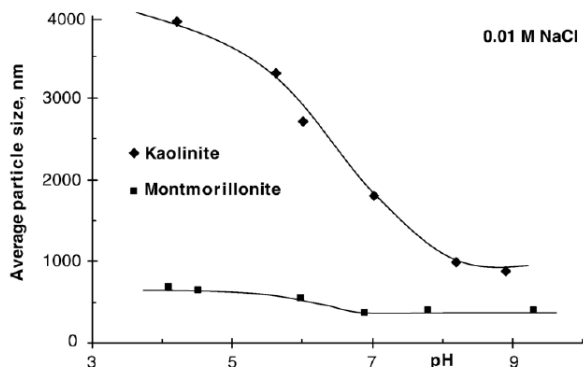


Fig. 28 – Comparaison de l'influence du pH sur l'agrégation de suspensions de particules de kaolinite et de montmorillonite. Mesures de diffusion dynamique de la lumière sur des suspensions diluées à 25 ± 0.1 °C. D'après Tombacz et Szekeres (2006).

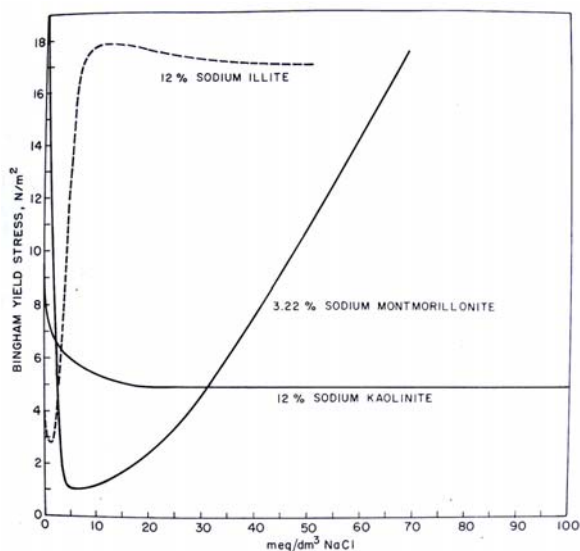


Fig. 29 – Contraintes d'écoulement de 3 suspensions d'argiles (kaolinite, montmorillonite, illite) en fonction de la quantité de sel NaCl. Les teneurs massiques sont indiquées sur la figure. Le pH n'est pas indiqué. D'après Van Olphen (1963). On note que le comportement de la kaolinite correspond à celui observé par Rand et Melton (1977) à pH acide (Fig. 41).

Effet du sel

L'idée centrale à retenir est que le maximum de viscosité apparente des argiles ne correspond pas à un maximum d'interactions attractives (comme dans le cas des oxydes), mais à une attraction bord-face corrélée à une répulsion face-face qui mène à une structure de type château de carte. Si le bilan devient attractif entre les faces, la structure en château de carte s'effondre et la viscosité apparente baisse. L'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH peut s'expliquer par ces changements de microstructures. Il en est certainement de même pour l'évolution de la viscosité apparente à un pH donné en fonction de la quantité de sel (NaCl) ou d'un autre électrolyte (Van Olphen, 1963 ; Abend et Lagaly, 2000 ; Tombacz et Szekeres, 2004 ; Tombacz et Szekeres, 2006 ; Rand et Melton, 1977).

Première interprétation de Van Olphen

Van Olphen (1963) fut le premier à interpréter les variations de viscosité apparente et de contrainte d'écoulement des argiles en fonction de différents modes d'association entre bords et faces des particules d'argile. Le seuil d'écoulement d'une boue de montmorillonite sodique (Fig. 29) en fonction de la concentration en sel varie de la manière suivante :

1. haute viscosité apparente en l'absence de sel
2. chute de la viscosité apparente pour de faibles ajouts de sel
3. pic de viscosité apparente lorsque la teneur en sel augmente
4. nouvelle baisse de la viscosité apparente pour de très fortes teneurs en sel (non représentée sur la Fig. 29)

Le pH n'est pas précisé, mais Van Olphen (1963) considère que les bords sont chargés positivement. Voici son raisonnement :

1. En l'absence d'électrolytes, les couches diffuses des bords et des faces sont suffisamment bien développées pour empêcher l'association des particules sous l'effet des forces de Van der Waals. Toutefois, grâce aux charges opposées des bords et des faces, des liaisons bord-face se forment : la viscosité apparente et le seuil d'écoulement sont élevés.
2. En présence d'une faible quantité de sel, les deux couches diffuses sont comprimées. Les attractions bord-face et les répulsions face-face diminuent simultanément. La structure en château de carte s'effondre et la contrainte d'écoulement est considérablement réduite.
3. Lorsque la quantité de sel dans la suspension augmente encore, les couches diffuses sont comprimées davantage. Les forces de Van der Waals entre bords et faces accroissent ce qu'il reste de l'attraction de charges opposées, et l'équilibre entre l'attraction bord-face et la répulsion face-face devient à nouveau favorable à la formation d'une structure en château de carte.
4. A très forte concentration en sel, le seuil d'écoulement diminue à nouveau, en raison de la formation de liaisons face-face.

La 2^{ème} et la 3^{ème} assertion semblent contradictoires, dans la mesure où la même cause (la compression des couches diffuses), produit des effets opposés (la rupture puis la reconstruction de la structure en château de carte).

Gel répulsif

Abend et Lagaly (2000) étudient les comportements visco-élastiques de plusieurs montmorillonites sodiques purifiées en fonction de la concentration en sel (NaCl) à pH 6,5 (Fig. 30). Ils introduisent un autre raisonnement que celui de Van Olphen à partir d'une nouvelle notion : celle de *gel répulsif*.

1. En solution extrêmement diluée en sel (concentrations de NaCl inférieures à 1 mmol/L - Fig. 30), les feuillets individuels ou les paquets de quelques feuillets sont entourés d'une couche diffuse épaisse de contre-ions et se repoussent les unes les autres. A partir de 1% de montmorillonite environ, les répulsions entre particules et l'épaisseur de la couche diffuse sont telles qu'elles limitent les mouvements de translation et de rotation des particules, qui présentent alors un certain degré d'orientation parallèle : un seuil d'écoulement apparaît. A partir de 3-3,5% de montmorillonite, le mélange s'épaissit et se présente sous la forme d'un gel : au repos, des propriétés élastiques apparaissent. Ce type de gel, totalement contre-intuitif, est appelé *gel répulsif*. La nature répulsive de ce gel est confirmée par le fait que les suspensions diluées, à pH et concentration en sel équivalents, restent stables et ne flocculent pas.
2. Lorsque de faibles quantités de sel sont ajoutées (entre 5 et 10 mmol/L de NaCl - Fig. 30), le seuil d'écoulement et la viscosité apparente décroissent, en raison de la compression de la couche diffuse : les particules peuvent à nouveau se mouvoir les unes par rapport aux autres et le mélange se fluidifie (le seuil d'écoulement, la viscosité apparente et l'élasticité diminuent).
3. Si la quantité de sel augmente encore (au-delà de 10 mmol/L de NaCl - Fig. 30), un gel se forme à nouveau, qui conduit à l'augmentation du seuil d'écoulement, de la viscosité apparente et du module d'élasticité. La formation de ce nouveau gel est sans doute liée à l'apparition d'interactions attractives de type bord-face, tandis que les interactions entre les faces reste répulsives : une structure en château de carte se forme. Toutefois Abend et Lagaly (2000) ne trouvent pas d'explication claire à propos de la formation des liaisons bord-face.
4. Si la quantité de sel augmente encore, les répulsions entre faces finissent par devenir attractives. Le réseau de particules est contracté et rompu, des agrégats distincts se forment. Avec la disparition du gel attractif, le seuil d'écoulement, la viscosité apparente et le module élastique baisse à nouveau.

Un flou existe dans le raisonnement de Abend et Lagaly (2000) lié au pH (6,5) auquel sont réalisés les mesures de viscosité apparente et de contrainte d'écoulement. A ce pH, il est difficile de savoir si les bords sont négatifs, positifs ou neutres, car la position exacte du PIE_{bord} n'est pas clairement définie. La nature des liaisons bord-face fait ainsi l'objet de nombreuses hypothèses dans l'article de Abend et Lagaly (2000). Une question délicate est de savoir, dans le cas où les bords seraient négativement chargés, pourquoi l'ajout de sel crée une situation attractive entre bords et faces négatifs avant qu'une même situation attractive soit opérante entre les faces négatives.

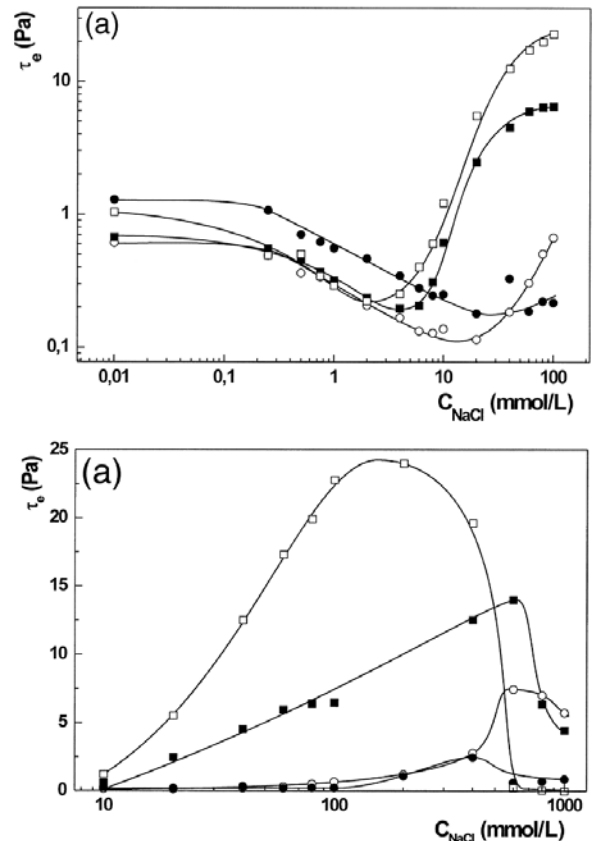


Fig. 30 – Contraintes d'écoulement de différentes suspensions de montmorillonite-Na (2% w/w) en fonction de la quantité de sel NaCl. Haut : faibles concentrations en sel. Bas : fortes concentrations en sel. D'après Abend et Lagaly (2000).

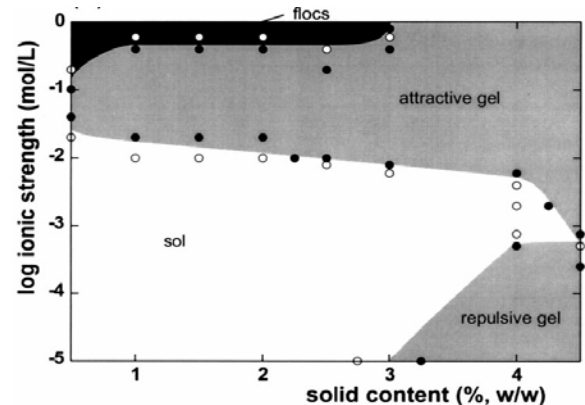


Fig. 31 – Diagramme de transition de phase sol-gel d'une montmorillonite sodique à pH 6,5 en fonction de la teneur en argile et de la concentration en sel (force ionique). Lorsque la teneur en argile est faible, les suspensions diluées obtenues se présentent soit sous la forme d'une suspension stable, notée sol, soit sous la forme d'un sédiment, noté flocs. Lorsque la teneur en argile est suffisante, les suspensions concentrées obtenues forment des gels, présentant des propriétés élastiques importantes (Fig. 32). A une teneur en argile donnée, la phase dans laquelle se trouve la suspension dépend de la quantité de sel. Il est étonnant de remarquer que lorsque la teneur en sel est minimale et que les particules se repoussent, il se forme des gels répulsifs. D'après Abend et Lagaly (2000).

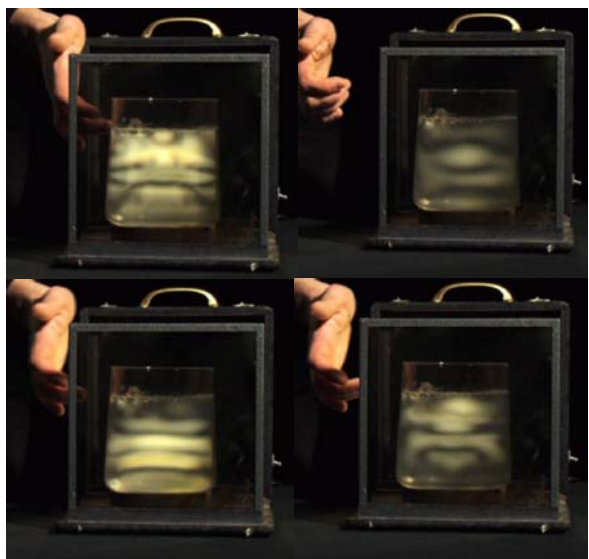


Fig. 32 – Mise en évidence de l'élasticité d'un gel de laponite (argile 2:1 synthétique gonflante) dans un faisceau de lumière polarisée. L'onde de choc est rendue visible car la compression locale du réseau aligne les particules en formation de type en bande qui diffracte la lumière.

Les courbes d'écoulement du gel répulsif ne montrent aucune hystérésis (courbe A), alors que l'hystérésis est importante pour le gel attractif (courbe C). Ce dernier présente donc un caractère thixotrope marqué. Il possède également un seuil d'écoulement plus important. Le seuil d'écoulement traduit la résistance de la structure de particules interconnectées, qui finit par se rompre en agrégats de plus en plus petits au fur et à mesure que l'écoulement s'intensifie, ce qui lui confère un caractère rhéofluidifiant. Lorsque la vitesse de cisaillement diminue, le gel attractif ne se reforme pas instantanément, d'où son caractère thixotrope : pour une même vitesse de cisaillement, il est plus fluide à la montée qu'à la descente. Pour des concentrations en sel situées entre le gel répulsif et le gel attractif (courbe B), la boue beaucoup moins visqueuse présente un écoulement presque newtonien. Le caractère non thixotrope du gel répulsif (courbe A) traduit l'absence de réseau interconnecté entre particules. Son caractère répulsif est par ailleurs confirmé par le fait que l'ajout de dispersant augmente son seuil d'écoulement et son élasticité.

Débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords

Tombacz et Szekeres (2004) remarquent que des montmorillonites et des kaolinites sodiques à pH 4 ne coagulent pas en l'absence de sel (**Fig. 34**). A ce pH, ces deux argiles présentent pourtant des surfaces chargées positivement (bords pour les montmorillonite, bords et faces octaédriques pour les kaolinites) : elles devraient donc s'agréger et coaguler. Mais la coagulation ne se produit qu'au-delà d'une très faible concentration en sel : de l'ordre de 10 mmol/l pour la montmorillonite et de 1 mmol/l pour la kaolinite. Pour expliquer ce résultat, **Tombacz et Szekeres (2004)** font appel à une notion introduite par **Secor et Radke (1985)** : le débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords (**Fig. 35 et Fig. 36**). En l'absence d'électrolyte, la couche diffuse des bords positifs est masquée par l'atmosphère très étendue de contre-ions des faces négatives. A pH acide, tout se passe comme si les particules étaient intégralement chargées négativement : elles restent dispersées. Lorsque la concentration en sel augmente, les couches diffuses sont comprimées et celles des bords positifs émergent : des liaisons bord-face se forment et les particules coagulent.

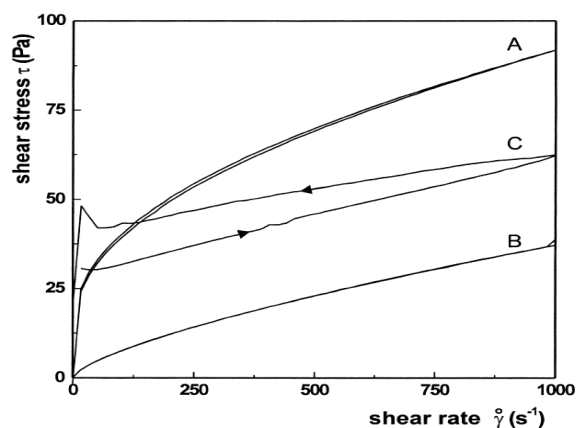


Fig. 33 – Contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation pour des suspensions de montmorillonite-Na (4,5% w/w) pour 3 concentrations en sel différentes. A : 1 mmol/l NaCl (gel répulsif). B : 10 mmol/l NaCl (état dispersé). C : 400 mmol/l NaCl (gel attractif). D'après **Abend et Lagaly (2000)**.

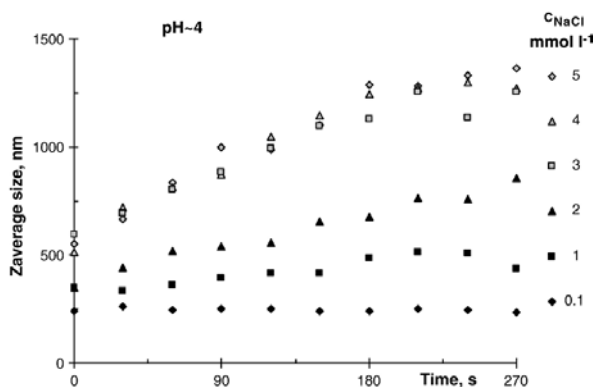


Fig. 34 – Augmentation de la taille des agrégats en fonction du temps, mesurée par diffusion dynamique de la lumière, pour des suspensions de kaolinite à pH 4 tracées pour différentes teneurs en sel. Pour la plus faible concentration en sel (0,1 mmol/l) la taille des agrégats n'évolue pas, alors que les bords chargés positivement devraient être attirés par les faces négatives. D'après **Tombacz et Szekeres (2006)**. En revanche, les différences entre les propriétés du gel répulsif et du gel attractif sont clairement visibles sur la **Fig. 33**.

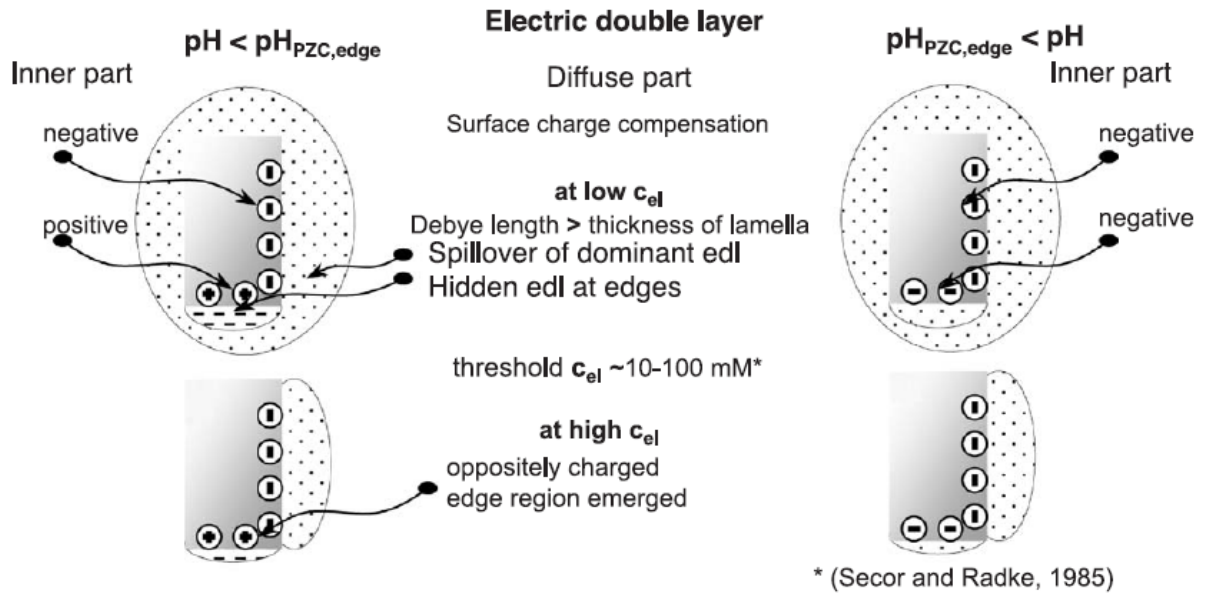


Fig. 35 – Représentation schématique des doubles couches dominantes et cachées autour d'un feuillet de montmorillonite en fonction du pH et de la concentration en électrolyte. A pH acide, en dessous d'une certaine concentration en sel, les charges positives sont « invisibles ». D'après Tombacz et Szekeres (2004).

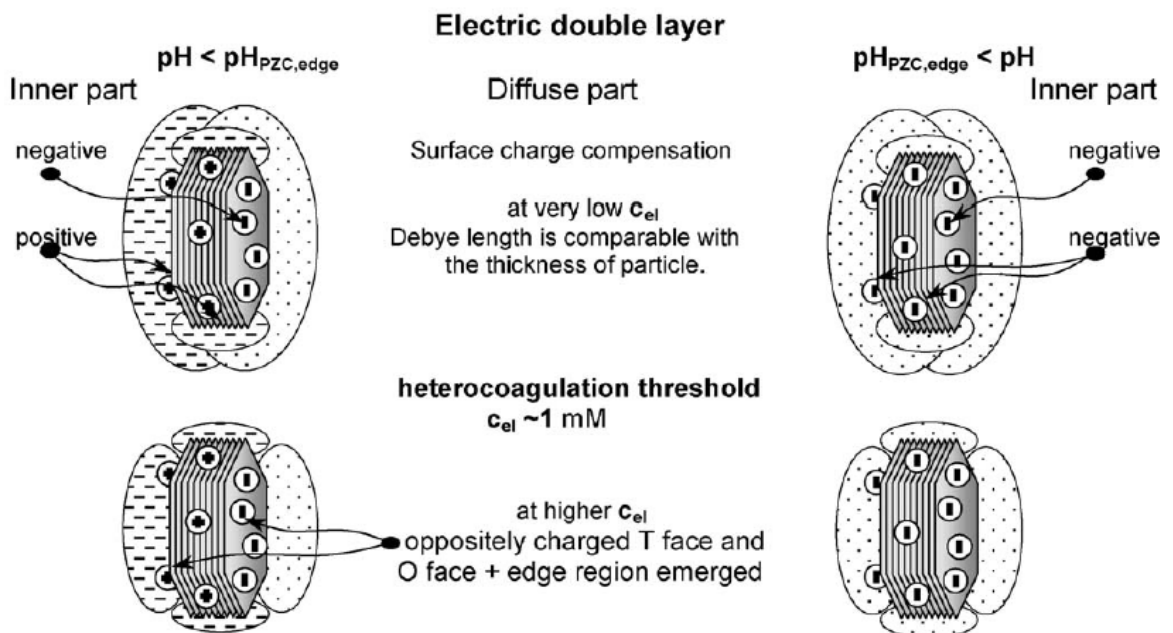


Fig. 36 – Représentation schématique des doubles couches dominantes et cachées autour d'une plaquette de kaolinite en fonction du pH et de la concentration en électrolyte. A pH acide, en dessous d'une certaine concentration en sel, les charges positives sont « invisibles ». D'après Tombacz et Szekeres (2006).

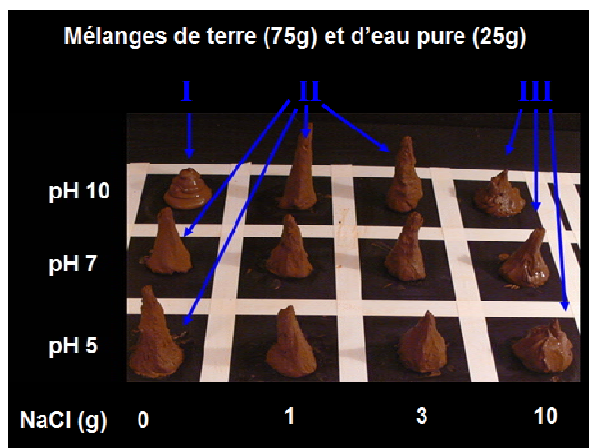


Fig. 37 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente pour 3 pH différents d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns, en fonction de la quantité de sel NaCl ajoutée. Chaque boue est un mélange de 75 g de terre sèche et de 25 g d'eau pure auquel ont été ajoutés 0, 1, 3 ou 10 g de sel. En bleu sont représentés les types d'agrégation correspondants : dispersé de type I, agrégé de type II (château de carte), agrégé de type III (en bande).

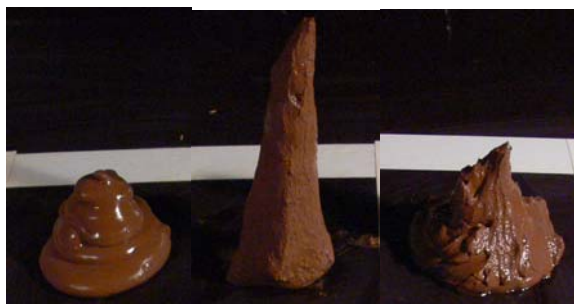


Fig. 38 - Gros plan sur les cases pH 10 - 0 g NaCl, pH 10 - 1 g NaCl, pH 10 - 10 g NaCl du tableau de la figure précédente.



Fig. 39 - 3 états de dispersion correspondant aux 3 images de la figure précédente. Gros plan sur les cases pH 10 - 0 g NaCl, pH 10 - 1 g NaCl, pH 10 - 10 g NaCl du tableau de la figure précédente.

Il est intéressant d'analyser le raisonnement de [Abend et Lagaly \(2000\)](#) à la lumière des résultats de [Tombacz et Szekeres \(2004, 2006\)](#).

1. Si à pH 6,5, les bords des montmorillonites sont légèrement positifs, on comprend mieux l'existence d'un gel répulsif en l'absence de sel : les bords positifs ne peuvent pas se lier aux faces négatives car ils sont masqués par la couche diffuse très épaisse des faces.
2. De faibles ajouts de sel libèrent les particules du gel répulsif mais ne suffisent pas pour faire « apparaître » les bords positifs : la viscosité apparente chute.
3. Lorsque la quantité de sel augmente encore, la couche diffuse des faces est suffisamment comprimée pour que les bords positifs émergent : la viscosité apparente augmente.
4. La viscosité apparente rechute pour de très grandes concentrations en sel lorsque le bilan entre faces devient attractif.

Comportement d'une terre naturelle

L'existence de gels répulsifs est peu probable pour des terres naturelles, puisque l'existence de ces derniers est conditionnée par un degré de pureté et une quasi-absence d'électrolytes dans la solution, incompatibles avec les systèmes impurs souvent riches en ions multivalents que constituent les terres à bâtir. Sur la [Fig. 37](#) sont représentées, de manière schématique et grossière, les différences de consistance de quelques boues de terre à pisé du Dauphiné tamisée à 200 microns et à teneur en eau identique (75 g de terre pour 25 g d'eau pure) en fonction de la quantité de sel NaCl pour 3 pH différents. Pour une faible quantité de sel (pH 10 - 1 g NaCl), il y a attraction bord-face et répulsion face-face (agrégation de type château de carte) : l'effet est le même que pour une faible quantité de HCl (pH 5 - 0 g de sel - voir aussi [Fig. 9](#)). La viscosité apparente est maximale. Une plus grande quantité de sel (pH 10 - 3 et 10 g NaCl) induit une attraction face-face et l'effondrement de la structure en château de carte : l'effet est le même que pour une grande quantité de HCl (pH 2,7 sur [Fig. 9](#)), la viscosité apparente diminue. La boue est « liquide » mais fortement agrégée. A l'œil nu, on peut discerner des « grumeaux » (pH 10 - 10 g NaCl sur [Fig. 38](#)) et la boue est beaucoup moins onctueuse que dans l'état dispersé (pH 10 - 0 g NaCl sur [Fig. 38](#)). On observe également de l'eau qui « dégorge » à la base de la boue très salée (pH 10 - 10 g NaCl sur [Fig. 38](#)), comme si elle était expulsée des agrégats d'argile trop compacts. Les 3 boues de la [Fig. 38](#) possèdent 3 microstructures différentes représentées sur la [Fig. 39](#) : état dispersé en l'absence de sel, agrégé en château de carte en présence de sel, agrégé compact pour des très fortes teneurs en sel.

Hypothèse de la liaison bord-bord et détermination du PCN_{bord}

Le seuil d'écoulement dépend du nombre de liaisons entre particules et de l'énergie nécessaire pour briser chacune de ces liaisons. Une modification de l'un de ces deux paramètres entraîne une variation de ce seuil d'écoulement. L'étude du seuil d'écoulement permet ainsi d'établir des hypothèses sur la nature des liaisons en fonction du pH et de la concentration en sel. [Rand et Melton \(1977\)](#) partent du constat que les liaisons face-face ne peuvent exister en dessous d'une forte concentration en sel et font l'hypothèse de l'existence de liaisons bord-bord. Il est important de remarquer que le raisonnement de [Rand et Melton \(1977\)](#), présenté dans ce qui suit, se fonde sur l'idée de plaquettes de kaolinite chargées négativement à la fois sur les faces tétraédriques et sur les faces octaédriques qui prédominait à l'époque. Ce raisonnement demeure pourtant intéressant.

Pour de faibles teneurs en sel, les variations du seuil d'écoulement de la kaolinite en fonction du pH peuvent être expliqués par 3 états de dispersion ne faisant pas intervenir la liaison face-face (Fig. 40) :

1. aux pH inférieurs au Point de Charge Nulle des bords (PCN_{bord}), les liaisons sont de type bord (+)–face (-).
2. au voisinage du PCN_{bord} , les liaisons sont de type bord-bord (coagulation entre surfaces non chargées).
3. aux pH supérieurs au PCN_{bord} , les particules se repoussent et sont dispersées.

A pH acide, l'attraction électrostatique entre bords positifs et faces négatives permet aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les forces de Van der Waals deviennent également opérantes et s'ajoutent à la première. Ainsi, l'énergie nécessaire pour briser une liaison de ce type est sans doute supérieure à celle d'une liaison de type bord-bord, qui se forme au voisinage du PCN_{bord} et pour laquelle la force attractive provient uniquement des forces de Van der Waals. Lorsque la structure en château de carte de type bord-face est pleinement déployée, le seuil d'écoulement est supérieur à celui d'une structure en château de carte de type bord-bord qui prédomine aux pH voisins du PCN_{bord} .

Lorsque la teneur en sel augmente, et tant qu'elle ne dépasse pas la concentration critique de coagulation des faces, les couches diffuses des bords et des faces sont comprimées simultanément. Cette compression a 3 conséquences :

1. La répulsion diminue entre surfaces de même charge et les particules peuvent se rapprocher à des distances suffisamment faibles pour que les forces attractives de Van der Waals prennent le dessus. A pH basique, des liaisons de type bord (-) – bord (-) se forment, tandis qu'à pH acide se forment des liaisons de type bord (+) – bord (+).
2. L'attraction diminue entre surfaces de charges opposées : à pH acide, les liaisons bord (+) – face (-) se défont.
3. L'interaction attractive entre surfaces non chargées reste la même (absence de couche diffuse) : au PCN_{bord} , les liaisons bord-bord restent stables.

Ces 3 effets favorisent tous la formation de liaisons bord – bord au détriment de la liaison bord-face ou de la déflocculation des particules. La structure s'uniformise et, avec elle, le seuil d'écoulement : les courbes tracées pour différents pH se rejoignent au fur et à mesure que la teneur en sel augmente (Fig. 41). Si ces mêmes courbes sont tracées pour différentes concentrations en sel en fonction du pH (Fig. 42), elles se coupent au PCN_{bord} . Ainsi, selon l'hypothèse de Rand et Melton (1977), l'étude des variations de la contrainte d'écoulement en fonction du pH et de la teneur en sel permettent de résoudre une énigme cruciale : le Point de Charge Nulle des bords. Rand et Melton 1977 déterminent ainsi pour la kaolinite utilisée un PCN_{bord} de 7,3 (Fig. 41 et Fig. 42). Cette valeur est la même que celle déterminée de manière théorique par William et William (1978). Il serait particulièrement intéressant de reproduire l'expérience avec d'autres kaolinites ainsi que d'autres variétés minéralogiques d'argile. Si ces expériences étaient concluantes, cela signifierait que Rand et Melton 1977 ont mis au point la première méthode de détermination expérimentale du PCN_{bord} des argiles. Il est important de rappeler que le PCN_{bord} (ou PIE_{bord}) est une notion fondamentale pour comprendre la rhéologie des systèmes argileux, aussi centrale que le PCN des oxydes : il n'existe toujours pas de consensus sur cette question, comme en témoignent la dispersion des valeurs proposées dans la littérature.

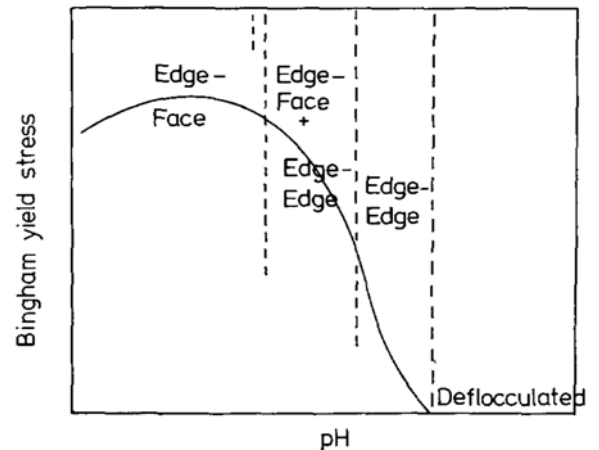


Fig. 40 – Interprétation des variations de contrainte d'écoulement en fonction du pH, basée sur l'existence de liaisons bord-face et de liaisons bord-bord. D'après Rand et Melton (1977).

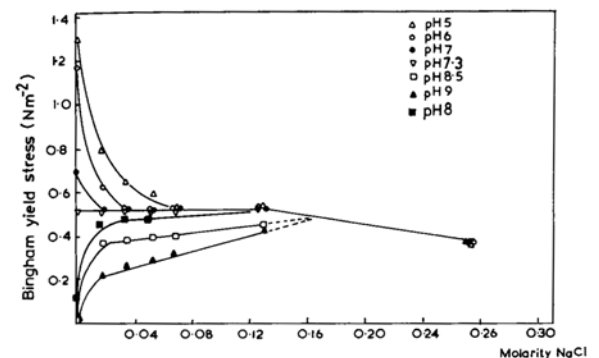


Fig. 41 – Contrainte d'écoulement de suspensions de kaolinite-Na en fonction de la concentration en sel tracés pour différents pH. D'après Rand et Melton (1977).

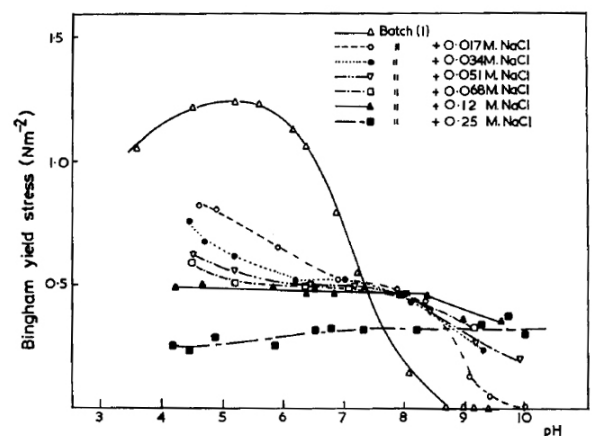


Fig. 42 – Contrainte d'écoulement de suspensions de kaolinite-Na en fonction du pH tracés pour différentes concentrations en sel. D'après Rand et Melton (1977).

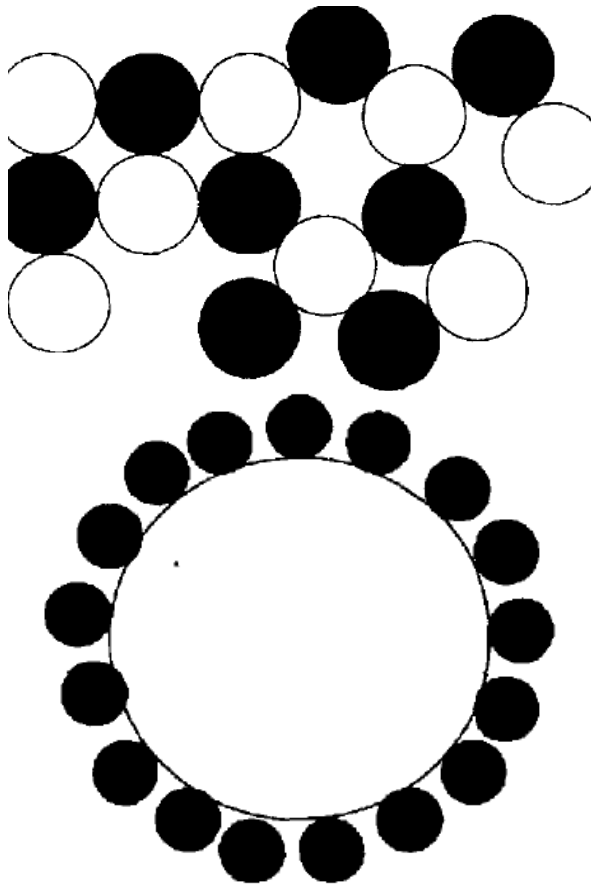


Fig. 43 – Des particules de charges opposées coagulent et forment des suspensions instables lorsqu'elles sont mélangées en même proportion. Dans les mêmes conditions, des particules de même nature mais de tailles très différentes peuvent former des suspensions stables : les plus fines recouvrent les plus grosses, et les particules composites obtenues se repoussent. D'après Islam et al. (1995).

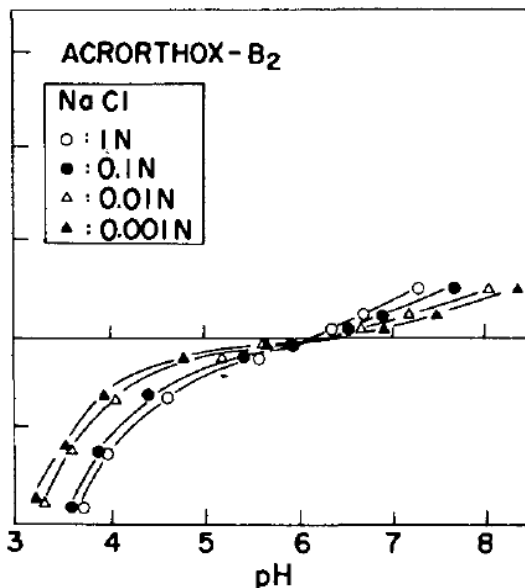


Fig. 44 – La détermination expérimentale du Point de Charge Nulle d'une suspension d'argile est impossible car les courbes de titration potentiométrique ne se coupent pas (cf. p^oX et Y). Pourtant, ce sol tropical, riche en oxyde de fer, présente un Point d'Effet de Sel Nul (cf. p^oX), vers pH 6. Il se comporte comme une suspension d'oxydes, et non plus comme une suspension d'argile. Ces sols sont qualifiés de *sols à charges variables*, par opposition aux *sols à charges permanentes* des régions tempérées. D'après Van Raij et Peech (1972).

3.3. Interactions argile-oxyde

En 1990, dans la préface de *Soils colloids and their associations in aggregates*, (De Boodt et al., 1990) Stéphane Hémin, grand agronome français du XX^{ème} siècle, déclare :

Selon moi, la compréhension que nous avons des associations oxyhydroxydes de fer-argiles est encore largement insuffisante, et la même chose peut être dite pour les autres associations des colloïdes du sol. Mon espoir est que désormais les spécialistes de la chimie des colloïdes du sol étudient avec plus d'énergie les détails des mécanismes d'interactions entre les constituants des différents colloïdes du sol.

20 ans plus tard, le message a malheureusement été peu suivi. Les études concernant l'association des argiles et des oxydes dans les sols sont encore disparates (Ohtsubo et al., 1991 ; Greenland, 1975 ; Goldberg et Glaubig, 1987 ; Follett, 1965 ; Yong et Ohtsubo, 1987). Cette question peut toutefois être élargie au problème de l'association de deux colloïdes aux propriétés de surface opposées (Islam et al., 1995). Que se passe-t-il exactement lorsque des particules positivement chargées sont mélangées avec des particules négativement chargées ? En première approche, la réponse semble simple et immédiate : elles s'agrègent. Pourtant cette coagulation à l'échelle microscopique entre particules de charges opposées, appelée *hétérocoagulation*, peut conduire à des effets macroscopiques totalement différents selon que ces particules sont de même taille ou de taille différente (Fig. 43). Un mélange de particules de même taille et de charges opposées, en proportions équivalentes, coagulent et forment des suspensions instables. Dans les mêmes conditions des particules de même nature mais de tailles différentes peuvent produire un résultat inverse. Si les plus fines particules enrobent totalement les plus grosses, elles imposent leurs charges électriques de surface. Les suspensions des nouveaux *hétéroagrégats* ainsi formés peuvent être stables aux pHs où les plus fines particules, seules, sont stables. Ainsi de grandes plaquettes d'argile mélangées à de petits oxydes de fer donneront des matériaux très différents que de petites plaquettes d'argile mélangées à de grands oxydes de fer. Dans ce domaine, il n'est donc pas possible de généraliser des comportements rhéologiques à partir d'une simple analyse minéralogique des constituants en présence et de leurs proportions relatives. Il arrive fréquemment que dans les sols, des nanoparticules, telles que les oxydes de fer, les allophanes et les imogolites, forment des revêtements sur les plaquettes d'argile. Les charges permanentes des argiles sont alors masquées, et les propriétés de surfaces sont essentiellement régies par les charges variables des particules recouvrantes (Fig. 44). Les sols concernés par ce phénomène sont les sols tropicaux, riches en oxydes de fer et d'aluminium, mais aussi les andosols et les podsols. Les propriétés de ces sols sont si différentes des sols des régions tempérées qu'ils sont aujourd'hui regroupés sous le qualificatif de *sols à charges variables* (Qafoku et al., 2004 ; Yu, 1997 ; Theng, 1980), par opposition aux *sols à charges permanentes*. Les effets macroscopiques seront également différents si les plus fines particules, en proportion trop faible, ne recouvrent que partiellement la surface des plus grandes (Fig. 45 et Fig. 46). La surface des particules formées présente alors des zones chargées négativement juxtaposées avec des zones chargées positivement : le système floccule. Le champ des possibles est encore élargi lorsque la charge des deux particules, ou de l'une d'entre elles, varie avec le pH. L'ajout de sel peut également avoir un effet important d'une part en diminuant l'intensité des forces attractives entre particules de charges opposées et d'autre part en augmentant l'attraction entre particules de même charge. En d'autres termes, le sel tend à inverser les interactions. Les concepts de base des mécanismes d'hétérocoagulation peuvent servir de point de départ pour comprendre le comportement de duos de colloïdes naturellement présents dans la terre : argile-oxyde, argile-macromolécule, oxyde-macromolécule. D'autre part, dans la mesure où les argiles présentent des faces aux propriétés de surface opposées sur un même cristal, elles constituent, à elles seules, un cas particulier d'hétérocoagulation.

Généralités sur l'hétérocoagulation

La plupart des travaux réalisés sur la matière colloïdale ont traité le cas des dispersions ne contenant qu'une sorte de particule. Pourtant, la majorité des dispersions que l'on trouve dans la nature, ou qui sont utilisées pour diverses applications, sont des mélanges de particules dont la composition, la forme, la taille et les propriétés de surfaces sont différentes. Le terme *hétéroaggrégation* (Islam et al., 1995) est employé pour désigner l'instabilité de ces dispersions colloïdales constituées de plus d'un type de particules. Les interactions se produisent plus efficacement entre des particules lorsque les surfaces sont différentes, que lorsque les particules sont du même type, qui est le phénomène d'*homoaggrégation* ou *homocoagulation*. *Hétéroaggrégation*, *hétéroassociation*, *hétéroflocculation* et *hétérocoagulation* sont les termes utilisés dans la littérature scientifique pour décrire les systèmes mixtes. *Hétérocoagulation* est généralement utilisé pour désigner un contact permanent et irréversible entre particules. *Hétéroflocculation* et *hétéroassociation* désignent une association temporaire et réversible, et *hétéroaggrégation* est un terme général appliqué à l'aggrégation de particules. Cette terminologie n'est pas suivie de manière stricte dans la littérature scientifique, et la plupart du temps le terme *Hétérocoagulation* est utilisé dans un sens général.

Dans un système contenant deux types de particules A et B, il existe trois types d'interactions : celles entre particules de même type (A-A et B-B) et celle entre particules de type différent (A-B). La théorie DLVO n'étant pas adaptée pour prédire l'évolution de ces systèmes, Hogg, Healy et Fuerstenau (1966) ont développé une théorie plus applicable, appelée modèle HHF. Les mélanges d'oxydes de charges opposées furent parmi les premiers systèmes étudiés. On a d'abord cru qu'ils constituaient des systèmes idéaux pour confirmer la théorie, avant que l'on découvre que des phénomènes de dissolution partielle de l'une des particules et de reprécipitation sur l'autre particule perturbaient les prédictions. Ainsi de nombreux auteurs suggèrent désormais l'utilisation de sphères de latex à charge variable, qui peuvent être produites sous la forme de particules monodisperses de taille choisie, qui peuvent présenter des Points de Charges Nulles différents et enfin qui sont beaucoup moins sensibles aux phénomènes de dissolution que les oxydes. Leurs suspensions constituent ainsi des systèmes modèles parfait pour faire le lien entre la théorie et l'expérience.

Comme cela a été évoqué précédemment, lorsque des particules possèdent des tailles similaires, les particules de charges opposées forment de gros agrégats irréguliers. Mais si la différence de taille est importante, les plus petites particules s'adsorbent sur la surface des plus grandes, et lorsque toute la surface est recouverte, les plus grandes particules deviennent similaires aux plus petites et le système mixte imite les propriétés des plus petites. Lorsque deux particules enduites des plus petites entrent en collision à cause du mouvement brownien, elles rebondissent et restent libres, formant des *hétéroagrégats* stables. Deux types d'interactions sont à considérer dans la formation de ces *hétéroagrégats*. La première est l'interaction attractive attendue entre particules de charges opposées. La deuxième est l'interaction répulsive latérale entre les petites particules adsorbées. Cette interaction latérale définit le degré de recouvrement : plus cette répulsion est forte, plus le nombre de particules adsorbées est faible. En augmentant la concentration en sel, il est possible d'augmenter la concentration de particules adsorbées par unité de surface.

Cela laisse envisager de nombreuses possibilités pour modifier la charge de surface de ces *hétéroagrégats*, et par conséquent, la stabilité globale du système.

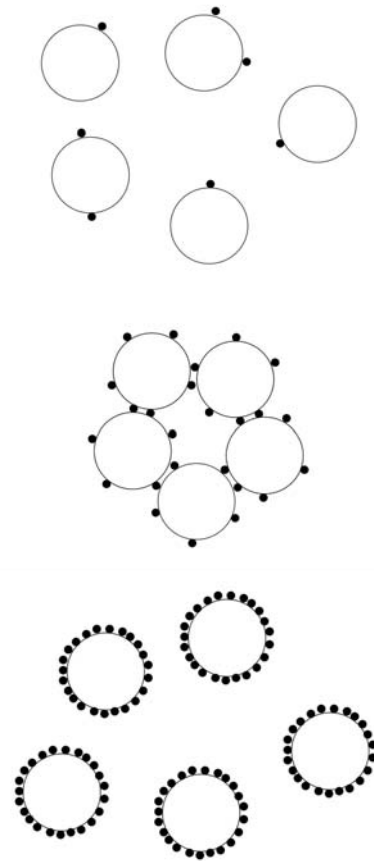


Fig. 45 – Représentation schématique de l'influence de la proportion de fines particules dans un mélange de grosses et petites particules de charges opposées. En haut : lorsque la proportion de petites particules est extrêmement faible, leur adsorption sur les plus grosses n'est pas suffisante pour neutraliser leur charge et le système reste stable. Au milieu : au-delà d'une certaine proportion de fines particules, le système est déstabilisé et les particules coagulent. En bas : si la proportion de fines particules augmente encore, les plus grosses sont totalement recouvertes et le système est stable à nouveau.

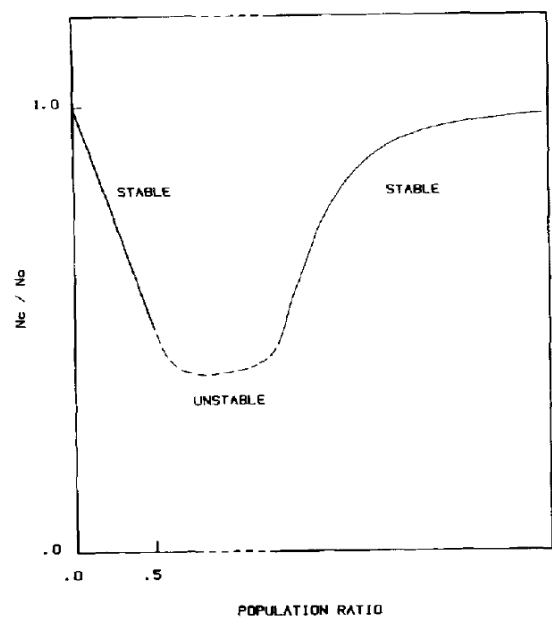


Fig. 46 – Evolution de la stabilité de suspensions mixtes de petites et de grosses particules de charges opposées en fonction de leurs proportions relatives. D'après Dumont et al. (1990b).

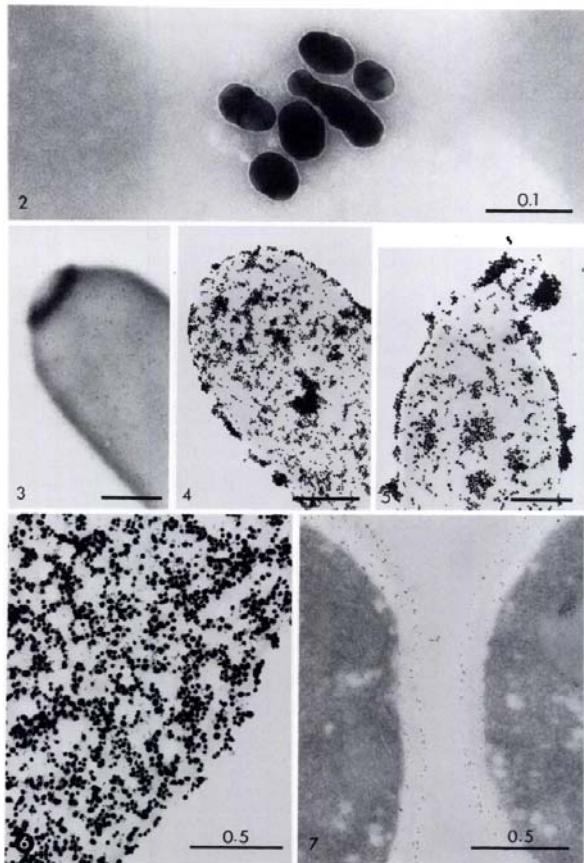


Fig. 47 – Exemple d'utilisation d'or colloïdal pour l'étude des propriétés de surface des cellules. D'après [Horisberger et Rosset \(1977\)](#). 2 - Particules d'or colloïdal de 30 nm de diamètre environ recouverte d'une fine couche de protéine (concanavoline), qui apparaît sous la forme d'une ligne claire. 3, 4 et 5 - Mêmes particules d'or recouvertes de cette protéine qui s'adsorbent sur les parois cellulaires en raison de l'affinité avec un polysaccharide (mannane) présent à la surface. 6 - Adsorption d'or colloïdal sur un globule rouge.

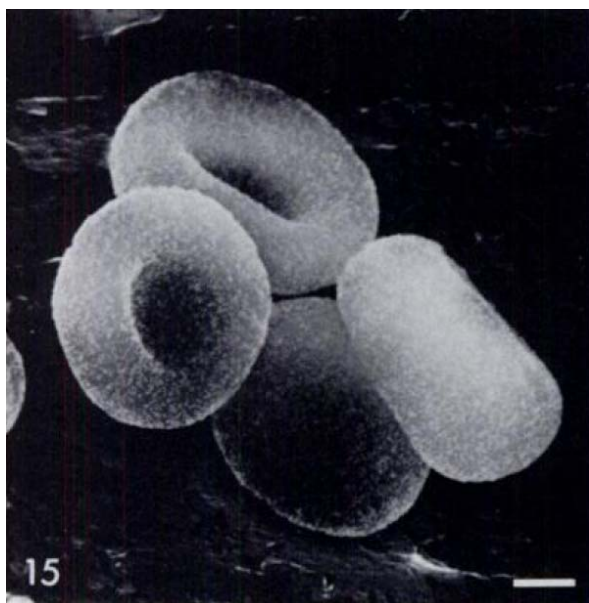


Fig. 48 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de globules rouges et permettent de visualiser leur morphologie. Les nanoparticules sont recouvertes d'une couche moléculaire d'anticorps (agglutinine) présentant une affinité marquée pour les parois des globules rouges. D'après [Horisberger et Rosset \(1977\)](#).

Exemples de systèmes hétérocoagulés

Or colloïdal

Marqueur biologique

L'hétérocoagulation de nanoparticules d'or colloïdal est une technique largement répandue en biologie pour observer des cellules et tissus en Microscopie Electronique à Balayage ou à Transmission ([Horisberger et Rosset, 1977](#); [Faulk et Taylor, 1971](#); [Turkevich, 1985](#)). Ce mécanisme d'hétérocoagulation est un moyen très puissant pour faire apparaître la forme des objets étudiés, mais aussi pour localiser sur la surface de ces objets des zones présentant des propriétés de surface particulières. Curieusement cette technique est peu utilisée pour mettre en évidence les différentes propriétés de surface des colloïdes minéraux du sol, tels que les argiles ou les oxydes, alors que [Thiessen \(1942\)](#) fut un des premiers à l'utiliser pour mettre en évidence les propriétés de surface hétérogènes de la kaolinite. L'intérêt de l'or colloïdal est sa forte densité électronique ([Turkevich, 1985](#)), qui le rend particulièrement visible en imagerie électronique. Dans l'eau, les particules d'or portent une charge négative de surface et leur stabilité est maintenue par répulsion électrostatique. L'or s'adsorbera donc préférentiellement sur les surfaces chargées positivement. Pour visualiser des sites de surfaces négatifs, il est possible de préparer des suspensions d'or colloïdal chargées positivement. L'or colloïdal peut être préparé sous la forme de particules monodispersées de diamètres choisis. Il est aussi possible de recouvrir ces nanoparticules d'or à l'aide de différents polysaccharides, protéines ou anticorps ([Faulk et Taylor, 1971](#)) et d'observer l'affinité entre ces macromolécules et différentes zones des parois cellulaires à étudier. L'or colloïdal est donc un outil puissant permettant d'avoir une visualisation directe des propriétés de surface d'une particule. Les images MET de la [Fig. 47](#) montrent par exemple des nanoparticules d'or recouvertes d'une glycoprotéine appelée *concanavoline* présentant une grande affinité pour un polysaccharide appelé *mannane*. Les particules d'or s'adsorbent sur les parois de cellule où ce polysaccharide est présent. Un autre exemple en image MEB est montré sur la [Fig. 48](#). L'agglutinine est un anticorps (protéine) qui, comme son nom l'indique, permet d'agréger des cellules ou des molécules organiques entre elles. Des nanoparticules d'or ont été recouvertes de cet anticorps. Elles s'adsorbent sur des globules rouges ce qui rend leur contour clairement visible à la fois en Microscopie Electronique à Transmission et en Microscopie Electronique à Balayage. Il serait intéressant d'utiliser ces techniques pour mieux comprendre l'affinité des argiles avec telle ou telle molécule, pour savoir précisément sur quelles faces cristallines ces molécules préfèrent se fixer, pour comprendre l'influence du pH ou de la force ionique sur ces interactions polymères-argiles, etc. Malheureusement, aucune expérience de ce type n'a été conduite avec les argiles.

Oxydes de fer

L'hétérocoagulation de nanoparticules d'or sur les oxydes de fer est étudiée pour deux raisons. Premièrement parce qu'au niveau géologique, l'or est souvent adsorbé sur les oxydes de fer dans les formations latéritiques. Deuxièmement parce que les nanoparticules d'or adsorbés sur des oxydes métalliques catalysent très efficacement certaines réactions, comme par exemple l'oxydation du monoxyde de carbone. L'hématite est considérée comme l'un des meilleurs supports. [Enzweiler et Joekes \(1992\)](#) ont étudié la coagulation de particules d'or négativement chargées sur l'hématite et la goethite à pH légèrement acide (5-6 environ). La [Fig. 49](#) montre l'adsorption des particules d'or négativement chargées sur l'hématite positive. Le pH est de 6.2 et la concentration en électrolytes (NaNO_3) est de 0.01 M. La répartition de l'or est homogène puisque les nanoparticules sont attirées par la surface et se repoussent entre elles. La situation change radicalement lorsque la concentration en électrolyte est augmentée jusqu'à 0.1 M ([Fig. 50](#)). Les nanoparticules d'or coagulent entre elles plutôt que de s'adsorber à la surface des particules d'hématite. Lorsque la

concentration en sel augmente, l'atmosphère de contre-ions est comprimée à la fois sur les particules d'or et d'hématite. Le potentiel de Stern (potentiel zêta) diminue de +25 mV à +15 mV pour l'hématite et de -25 mV à -15 mV pour l'or. L'intensité de ces potentiels étant directement relié à l'intensité des forces attractives entre surfaces de charges opposées et à l'intensité des forces répulsives entre surfaces même charge, leur réduction a deux effets : l'énergie attractive entre l'or et l'hématite diminue, et l'énergie attractive entre les particules d'or augmente. Les énergies attractives calculées entre les nanoparticules d'or et l'hématite pour les deux concentrations en sel différentes sont tracées sur la Fig. 51. Le bilan des forces entre particules d'or et d'hématite, très attractif à 0.01 M de sel, devient presque indifférent lorsque la concentration est de 0.1 M. Inversement, le bilan énergétique entre surfaces de même charge augmente lorsque la concentration en électrolyte : la barrière énergétique baisse et le système passe d'un état répulsif à attractif. Cet exemple illustre ainsi un des concepts les plus importants de l'hétérocoagulation : de grandes quantité d'électrolytes peuvent renverser le phénomène d'hétérocoagulation entre particules chargées positivement et négativement. Le résultat est contre-intuitif puisque des surfaces négatives sont attirées par d'autres surfaces négatives plutôt que de s'adsorber sur des surfaces positives. Il est intéressant de regarder les systèmes argileux à la lumière de ce résultat. Plusieurs fois dans le chapitre précédent, ce même raisonnement a été utilisé pour expliquer la rupture de liaisons bord (+) – face (-) lorsque la concentration en sel augmente, au profit de liaisons face (-) – face (-) ou de liaisons bord (+) – bord (+). Les argiles, à pH acide, lorsque leurs bords sont positifs, sont des systèmes hétérocoagulés.

Kaolinite

Ces exemples d'hétérocoagulation utilisant l'or colloïdal ouvrent donc des perspectives non seulement pour l'étude des propriétés de surfaces des argiles et de leurs affinités avec différentes molécules mais aussi pour la compréhension des mécanismes d'interactions entre différentes faces des plaquettes d'argile. La charge des nanoparticules d'or colloïdal peut être utilisée pour adhérer sur les surfaces. Ainsi « décorées », ces surfaces peuvent être examinées avec un microscope électronique pour déterminer l'hétérogénéité de charge entre différentes faces cristallines. Dans ce but, [Thiessen \(1942\)](#) a utilisé des particules d'or chargées négativement et positivement et a montré que la charge des bords des plaquettes de kaolinite était différente de celle des faces ([Fig. 52](#)). Sur cette base, [Van Olphen \(1963\)](#) a bâti son premier raisonnement établissant un lien entre la nature des liaisons et le comportement rhéologique lorsque le pH et la force ionique varie. Par la suite plusieurs auteurs ont mis en doute le modèle de faces négatives et de bords positifs de la kaolinite, avant qu'il soit très récemment confirmé par mesure directe par microscopie à force atomique que la face octaédrique est chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu basique ([Gupta et Miller, 2010](#)). Ce résultat oblige à revoir de nombreuses interprétations énoncées sur la relation entre le type de liaison et la viscosité apparente des suspensions de kaolinite. D'autre part, il y a contradiction entre l'image de [Thiessen \(1942\)](#), parfaitement claire, et la mesure directe par AFM, indiscutable. Une hypothèse pourrait être que les bords et les faces octaédriques des plaquettes de kaolinite possèdent deux Points de Charge Nulle différents. Celui des faces étant plus bas que celui des bords, [Thiessen \(1942\)](#) aurait réalisé son expérience à un pH intermédiaire. Il serait utile aujourd'hui de reproduire l'expérience de [Thiessen \(1942\)](#) avec des suspensions de kaolinites et d'or préparées à différents pH, afin de lever le voile sur cette question et de confirmer les mesures AFM. Pour d'autres argiles, telle que la smectite, l'or colloïdal peut mettre en évidence par visualisation directe les subtiles propriétés de surface des bords, comme par exemple l'influence de la salinité sur le débordement de la couche diffuse des grandes faces qui masque les charges positives, comme cela a été suggéré par [Secor et Radke \(1985\)](#) et [Tombacz et Szekeres \(2004\)](#).

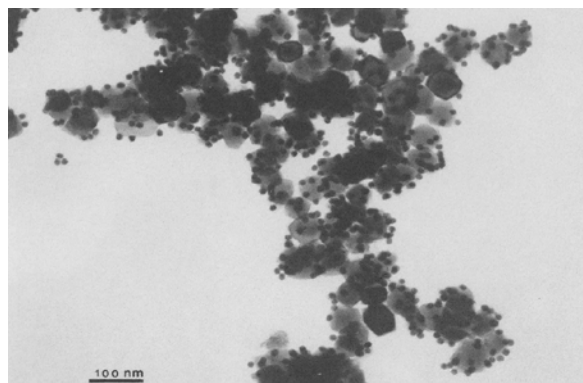


Fig. 49 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules d'hématites. pH 6.2 - 0.01 M NaNO₃. D'après [Enzweiler et Joekes \(1992\)](#).

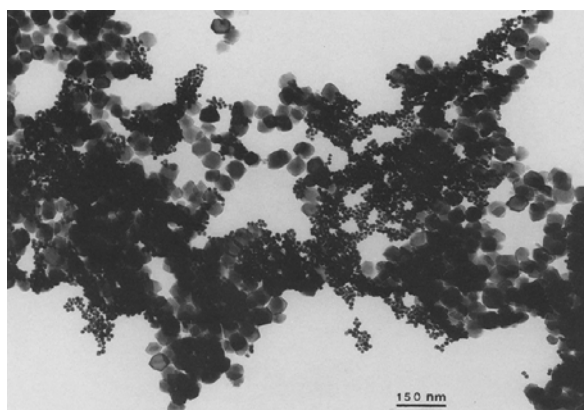


Fig. 50 – Même mélange que la figure précédente pour 0.1 M NaNO₃. D'après [Enzweiler et Joekes \(1992\)](#).

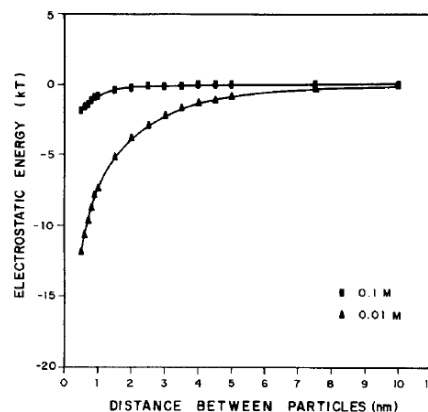


Fig. 51 – Bilan des forces entre l'or et l'hématite à 0.1 M et 0.01 M NaNO₃. D'après [Enzweiler et Joekes \(1992\)](#).

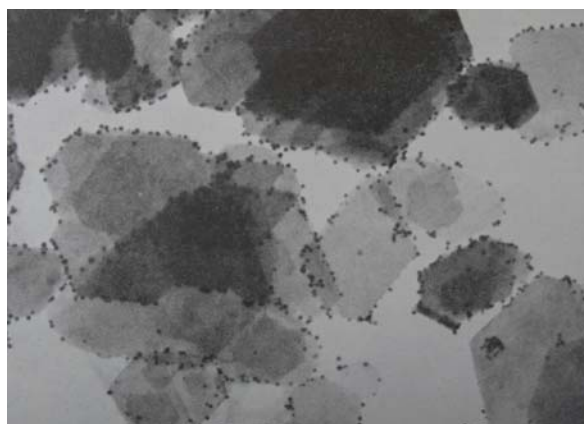


Fig. 52 – Particules d'or colloïdal négatives adsorbées sur les bords positifs de plaquettes de kaolinite. D'après [Thiessen \(1942\)](#).

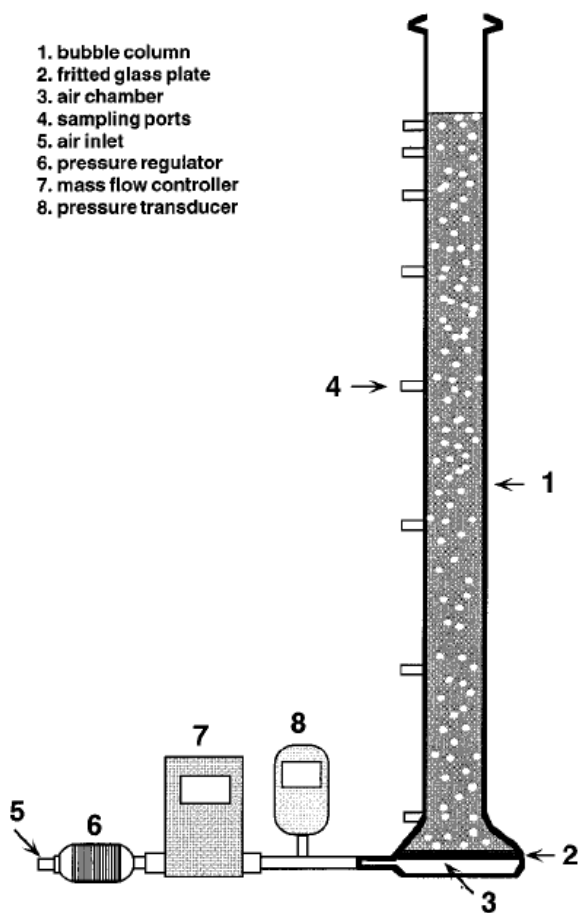


Fig. 53 – Dispositif de Wan et Tokugana (1998) permettant de mesurer l’affinité des argiles avec des bulles d’air pour différents pH et concentrations en sel.

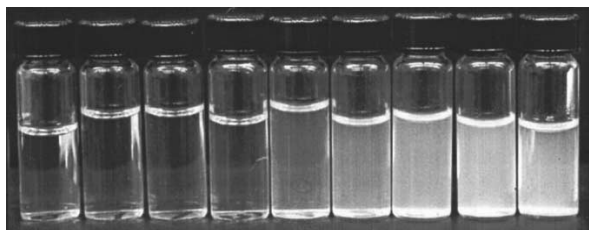


Fig. 54 – Echantillons de suspensions de kaolinite (pH 5.7, 10^{-3} M NaCl) prélevés à différentes hauteurs de la colonne, du plus bas, à gauche, au plus haut, à droite. La plus grande concentration en kaolinite en haut de la colonne montre l’affinité de cette argile pour les bulles d’air à ce pH et cette concentration en sel. D’après Wan et Tokugana (2002)

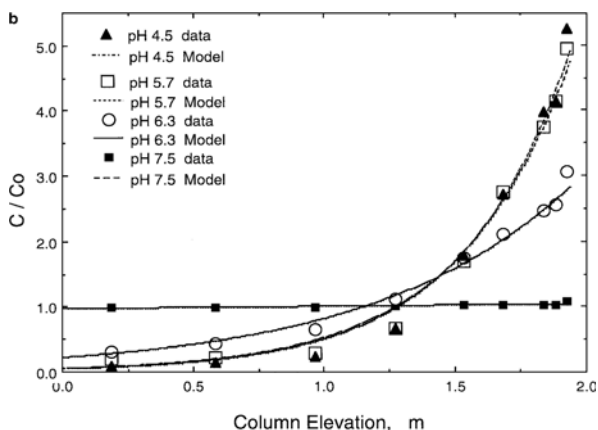


Fig. 55 – Concentrations de kaolinite (10^{-3} M NaCl) à différentes hauteurs de la colonne pour 3 pH différents. A pH 7.5, les particules ne sont plus adsorbées sur les bulles : les bords ne sont plus chargés négativement. D’après Wan et Tokugana (2002)

Bulles d’air

Dans une logique similaire Wan et Tokugana (2002) montrent les différences d’hétérocoagulation entre smectites, illites et kaolinites à l’interface eau-air. La capture de particules minérales par des bulles d’air en pleine ascension dans l’eau est le procédé central de l’industrie de flottation des minerais. La fixation préférentielle de certains minéraux plutôt que d’autres sur les bulles permet par exemple de séparer les oxydes de fer et les argiles, étape essentielle lors de la purification du minerai de fer. Cette séparation des colloïdes à l’interface eau-air a été reconnue comme un cas spécifique d’hétérocoagulation, lié à l’interaction de deux double-couches entre surfaces différentes. En l’absence de surfactants, l’interface eau-air est chargée négativement, comme en témoigne les mesures de potentiel zêta sur une gamme étendue de pH (Li et Somasundaran, 1991). Cette charge négative est attribuée à la fixation d’ions OH⁻ sur les molécules d’eau situées à l’interface. Ainsi les forces électrostatiques répulsives empêchent la fixation de colloïdes chargés négativement sur les bulles d’air (sauf si le potentiel de surface est faible et la force ionique élevée). Pour comparer la fixation des smectites, des illites et des kaolinites sur des bulles d’air, Wan et Tokugana (1998) ont mis au point un dispositif ingénieux (Fig. 53). Des microbulles d’air sont injectées à débit constant dans une colonne d’eau, de 2 mètres de haut et 19 cm de diamètre. Des particules d’argile placées dans cette colonne sont emportées vers le haut lorsqu’elles présentent une affinité importante avec les bulles d’air. Si tel est le cas, au fur et à mesure de l’expérience, la concentration de particules augmente vers le haut. Une série de vannes permet de collecter des échantillons et de comparer les concentrations à différentes hauteurs (Fig. 54). Différentes suspensions de kaolinite, smectite et illite ont été testées en faisant varier le pH à faible concentration en sel (10^{-3} M NaCl), puis en faisant varier la concentration en sel à pH fixe (5,5). Les résultats montrent que la kaolinite possède une grande affinité pour l’interface eau-air pour des pH inférieurs à 7 (Fig. 55). L’affinité de l’illite est plus faible que celle de la kaolinite, mais elle varie aussi avec le pH, et chute vers pH 8. La montmorillonite est en revanche exclue de l’interface eau-air à tous les pH et toutes les forces ioniques. La très grande adhésion de la kaolinite sur les bulles d’air est attribuée à la grande proportion de surface des bords, qui sont progressivement protonés, à bas pH ainsi qu’à sa plus faible charge négative intrinsèque. Par extension, les particules d’oxydes telles que la goéthite ou l’hématite auront une très haute affinité pour l’interface eau-air, mais extrêmement variable avec le pH. L’absence de fixation de montmorillonite sur les bulles d’air est le résultat de leur grande proportion de charges négatives permanentes, lié à la très faible surface des bords, et au débordement du champ électrique négatif des faces sur les bords (Fig. 56).

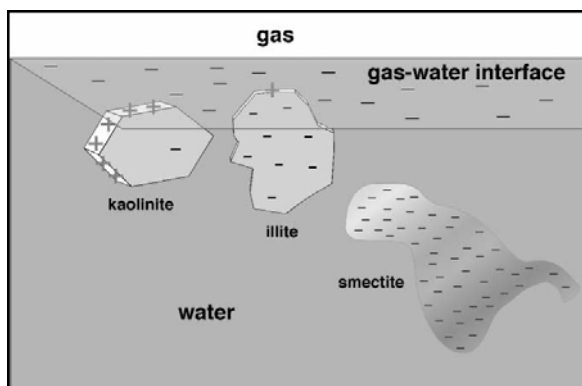


Fig. 56 – Représentation schématique du rapport de forme de 3 argiles différentes sur leur affinité avec les bulles d’air à pH acide. D’après Wan et Tokugana (2002)

L'interaction de bulles d'air et de cristallites de kaolinite et de dickite³ de très grandes tailles est astucieusement observée par Okuda et Williamson (1964) à l'aide d'un simple microscope optique. Les gros cristaux de kaolinite mesurent entre 2 et 80 μm , et ceux de dickite entre 10 et 100 μm , ce qui permet de les observer directement dans l'eau. Un tube en verre de quelques millimètres de diamètre est rempli d'eau distillée préalablement saturée d'air et mélangée à quelques milligrammes d'argile. Une extrémité du tube est fermée tandis que l'autre est reliée à une pompe. Le vide fait apparaître des bulles. Deux électrodes aux extrémités du tube créent un champ électrique et les bulles se déplacent, emportant avec elles les particules d'argile. A pH acide (4,7), les cristaux de dickite (Fig. 57) et de kaolinite sont clairement fixés par les bords positifs sur les bulles négatives. On ne distingue pas de particules qui adhèrent par d'éventuelles faces octaédriques chargées positivement. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par AFM discuté précédemment (Gupta et Miller, 2010), et confirme les expériences de (Thiessen, 1942). D'autre part, les plaquettes s'associent aussi entre elles par des liaisons bord-face. A pH 6,5, les cristallites coagulent de manière étrange, sous la forme de lignes qui forment des « fils » entre 2 bulles (Fig. 58). Au-delà de ce pH, le nombre de cristaux retenus par les bulles est considérablement réduit. Ces mêmes argiles échangées avec des ions mutivalents (Ca^{2+}) présentent des comportements différents. En particulier à pH 6,7, les plaquettes sont en contact sur la surface des bulles par les faces (Fig. 59) montrant que la présence de Ca^{2+} induit un bilan attractif entre surfaces chargées négativement. Il est très rare de pouvoir visualiser directement les différents types de liaisons entre les bords et les faces des plaquettes d'argile en milieu aqueux, ainsi que l'influence du pH, de la salinité et de la nature des cations interfoliaires sur ces liaisons. Cette étude est d'autant plus élégante qu'elle a été réalisée avec les moyens rudimentaires de la microscopie optique.

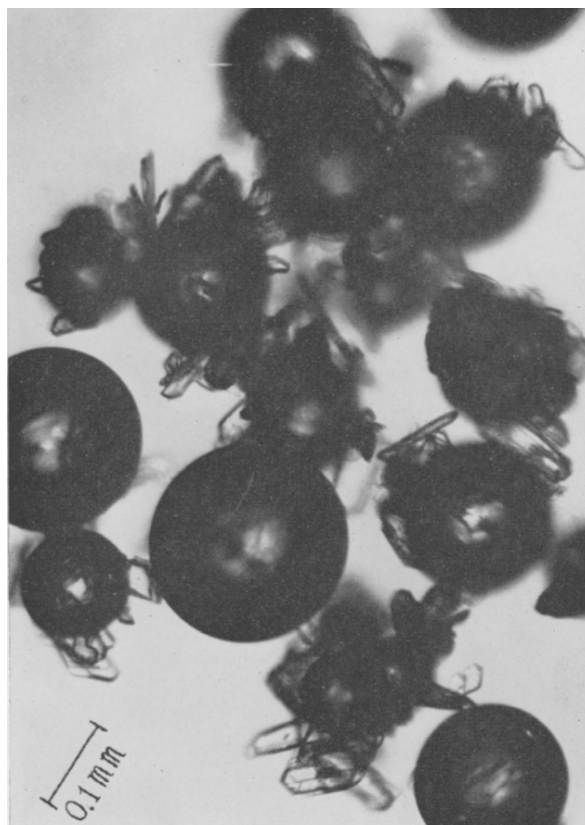


Fig. 57 – Cristaux de dickite adsorbés sur des bulles d'air à pH 4,7. Les cristaux présentent leurs bords aux bulles et ils sont eux-mêmes liés par des liaisons bords-faces. D'après Okuda et Williamson (1964).

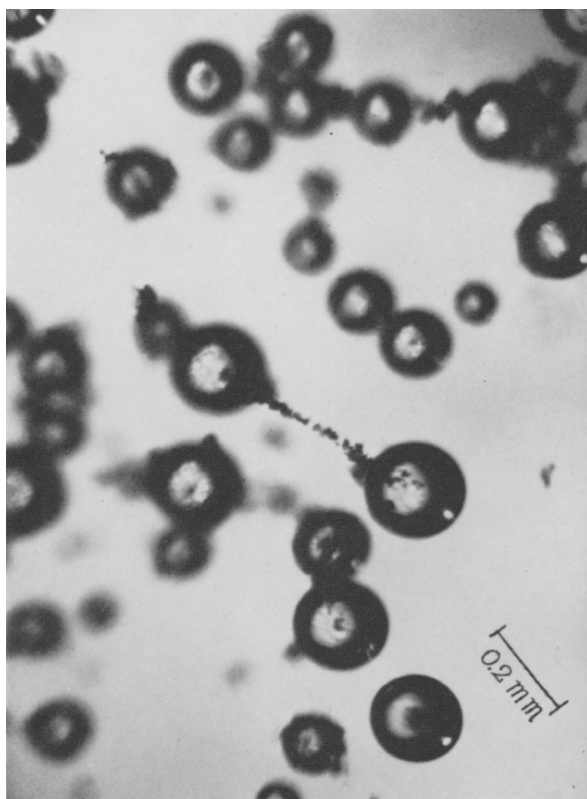


Fig. 58 – Cristaux de kaolinite à pH 6,5. Les cristaux s'alignent et forment un « fil » entre deux bulles. D'après Okuda et Williamson (1964).

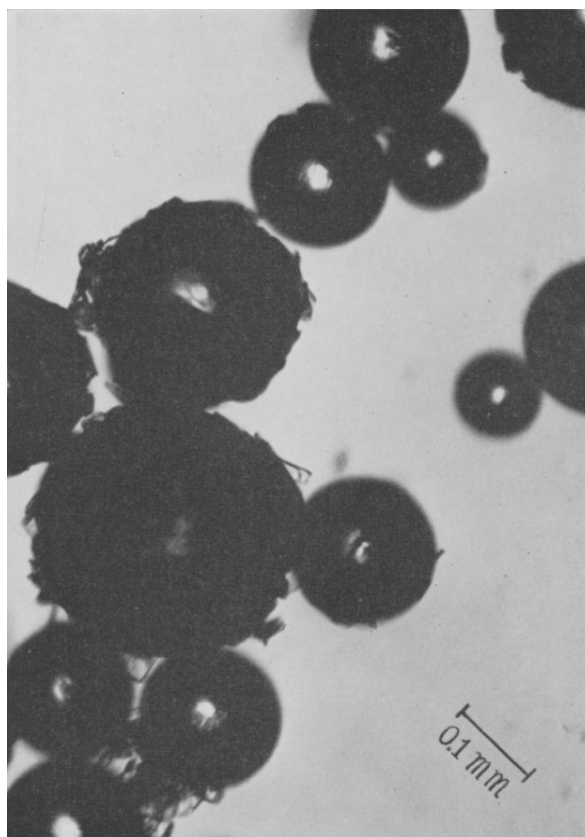


Fig. 59 – Cristaux de dickite échangés par Ca^{2+} adsorbés sur des bulles d'air à pH 6,7. Les cristaux présentent leur surface basale sur les bulles. D'après Okuda et Williamson (1964).

³ La dickite possède une structure cristalochimique très proche de la kaolinite, composée de feuillets de type 1 : 1 (une couche octaédrique et une couche tétraédrique). Leurs faces cristallines (bord, face octaédrique, face tétraédrique) sont les mêmes. Elle se différencie avant tout par la plus grande taille des cristaux.

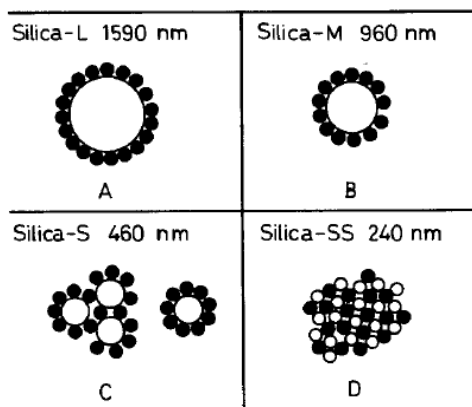


Fig. 60 – Représentation schématique montrant les différentes morphologies d'hétéroagrégats formés pour différents diamètres des billes de silice. Le diamètre des billes de latex est de 250 nm. D'après [Furusawa et Anzai \(1992\)](#).

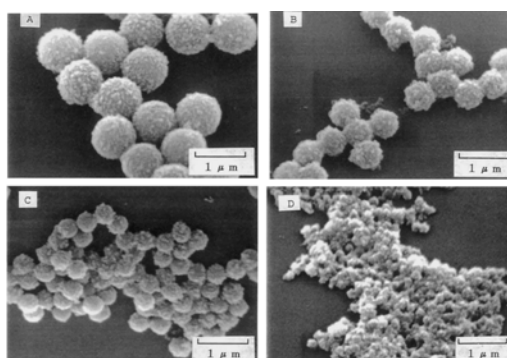


Fig. 61 – Image MEB des hétéroagrégats obtenus. D'après [Furusawa et Velev \(1999\)](#).

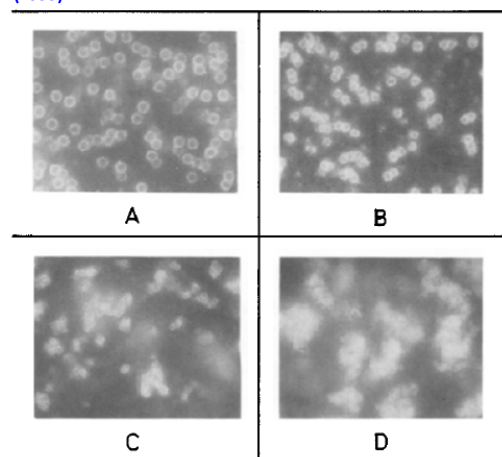


Fig. 62 – Image obtenue par microscopie optique montrant les différents états de dispersion des hétéroagrégats obtenus. D'après [Furusawa et Anzai, \(1992\)](#).

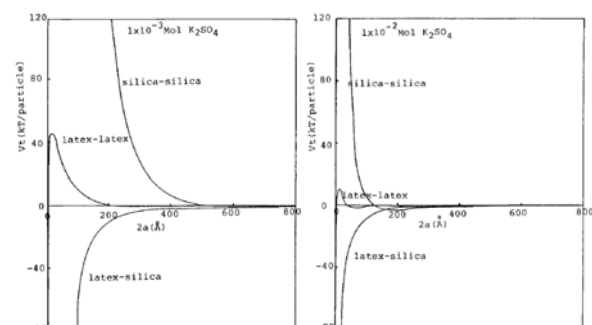


Fig. 63 – Energies d'interactions latex-latex, latex-silice, silice-silice à 10^{-3} M de K_2SO_4 (à gauche) et 10^{-2} M de K_2SO_4 (à droite). D'après [Furusawa et Anzai \(1992\)](#).

Latex

La morphologie exceptionnellement uniforme des particules de latex et leur gamme étendue de diamètres sont particulièrement intéressantes car leur combinaison avec d'autres particules colloïdales organiques étend leurs applications à la fois dans le champ de la recherche universitaire et dans le développement de matériaux industriels. Ces particules ont aussi l'avantage que leur Point Isoélectrique est contrôlable, comme les oxydes. Ils sont surtout très stables chimiquement, et par conséquent ne libèrent pas dans la solution des espèces solubles qui pourraient interférer avec les mécanismes d'hétérocoagulation. Ce sont donc des matériaux modèles idéaux qui s'accordent bien avec les conditions imposées par la théorie HHF.

[Furusawa et Anzai \(1992\)](#) étudient l'influence des variations de morphologie sur les mécanismes d'hétérocoagulation de particules sphériques de silice de tailles différentes (entre 240-1590 nm) et de sphères de latex de même taille (250 nm). Dans ces mélanges, la proportion latex/silice ne varie pas et le pH est fixé à 5,6, en dessous du PIE du latex (environ 7,5) et au dessus du PIE de la silice (environ 3) : les billes de latex sont chargées positivement, et celles de silice sont chargées négativement. Lorsque le rapport de taille est supérieur à 3 (diamètre silice/diamètre latex), les larges particules de silice forment le cœur d'« hétéroagrégats » sphériques et réguliers, recouverts de manière uniforme par les plus petites billes de latex et faisant penser à des sortes de « framboises » ([Fig. 60A](#) et [Fig. 61A](#)). Ces unités isolées adoptent les propriétés de surface du latex et forment une suspensions stable dans l'eau ([Fig. 62A](#)) : la charge de surface positive du latex repoussent les hétérocoagulats. Lorsque le rapport de taille diminue, l'hétérocoagulation est beaucoup plus irrégulière ([Fig. 60C](#) et [D](#) et [Fig. 61C](#) et [D](#)), les billes de latex adhérant à 2 ou 3 particules de silice à la fois. Elles réalisent un pontage entre les sphères de silice : ils se forment des hétéroagrégats de plus grandes dimensions, rassemblant de nombreuses particules de silice et de latex, qui aboutissent à des suspensions instables ([Fig. 62C](#) et [D](#)). De plus la quantité de latex retenu par la silice est plus faible, car la liaison des billes de latex sur plusieurs surfaces limite la surface totale disponible.

[Furusawa et Anzai \(1992\)](#) étudient aussi l'effet de la concentration en sel sur les mécanismes de désorption des particules de latex. En l'absence de sel, les hétérocoagulats sont très stables et le latex et la silice ne se séparent pas sous l'action de cycles de lavage répétés, même lorsque le pH augmente au-delà du PIE du latex. En présence de sel, le lavage provoque la désorption des billes de latex. Pour comparer ces résultats avec la théorie HHF ([Hogg, Healy et Fuerstenau, 1966](#)), [Furusawa et Anzai \(1992\)](#) calculent les énergies d'interaction latex-silice, silice-silice et latex-latex respectivement pour 10^{-3} M et 10^{-2} M de K_2SO_4 . Pour 10^{-3} M de K_2SO_4 , l'interaction attractive entre silice et latex est forte et l'hétérocoagulation prédomine par rapport aux deux autres homocoagulations ([Fig. 63](#) à gauche). En particulier, pour cette salinité, l'interaction latex-latex présente une barrière énergétique suffisante pour empêcher la coagulation. Pour 10^{-2} M de K_2SO_4 , l'interaction attractive silice-latex diminue mais surtout la barrière de potentiel latex-latex est considérablement réduite ([Fig. 63](#) à droite) : elle est de 10 kT, ce qui est la limite pour éviter l'homocoagulation. La répulsion latérale entre billes de latex augmentant, de plus grandes quantités de latex peuvent être adsorbées par la silice. Mais si la quantité d'électrolyte augmente encore, l'homocoagulation entre billes de latex se déclenchent au dépend de l'hétérocoagulation.

Mélanges d'oxydes de différentes natures

Dans un premier temps, les oxydes minéraux ont été considérés comme des particules modèles, car le potentiel de surface de ces systèmes mixtes peut facilement être modifié par le pH (Islam et al., 1995) et qu'il existe une panoplie d'oxydes présentant différents Points de Charge Nulle. De nombreuses études de mélanges d'oxydes sont reportées dans la littérature. Par exemple Wiese et Healy (1975) ont étudié les systèmes mixtes d'oxyde de titane TiO_2 et d'aluminium Al_2O_3 . Malheureusement ces mélanges d'oxydes minéraux ne valident pas la théorie de l'hétérocoagulation (Hogg, Healy et Fuerstenau, 1966) en raison des transformations chimiques que les oxydes subissent en milieu aqueux. Ainsi, dans les dispersions d'oxydes de titane et d'aluminium, l'hétérocoagulation dépend fortement des conditions de mélange et du temps d'équilibration des dispersions. Ces effets « parasites » sont dus à la mise en solution d'espèces Al^{3+} et à leur réadsorption consécutive à l'interface titane-eau. Ceci complique la modélisation de ces systèmes mais ne diminue en rien la nécessité de les étudier en raison de leur large occurrence dans la nature et dans les procédés industriels. Plus récemment, Rasa et al. (2004) mettent également en évidence l'influence de ces phénomènes de dissolution à l'aide de mélanges de nanosphères de même taille (20 nm environ) et de charges opposées : silice négative et silice enrobée d'une couche d'alumine positive. Les suspensions de ces mélanges sont représentées sur la Fig. 64. A première vue, la stabilité de ces systèmes mixtes correspond au cas général représenté sur la Fig. 46 : stable pour 100% de particules négatives, stable pour 100% de particules positives, instables entre les deux, en raison de la formation d'hétéroagrégats. Cependant les mélanges 50-50 ne sont pas les moins stables (Fig. 64) : ce sont les suspensions constituées de 80% de silice négative et 20% de particules positives. De plus, il suffit de seulement 1% de particules positives pour déstabiliser une suspension de silice alors qu'il faut plus de 30% de silice pour déstabiliser une suspension de particules positives. Ceci est lié à la dissolution de l'alumine positive qui reprécipite à la surface de la silice négative : en dessous de 30% de silice, celle-ci est totalement recouverte et sa charge est inversée. Plus surprenant encore : la suspension de ratio 50%, instable au départ (Fig. 64 haut) devient stable et dispersée au fur et à mesure que le temps s'écoule (Fig. 64 bas), en raison de la dissolution et du recouvrement progressif des particules négatives par une couche moléculaire positive. Toutefois dans les suspensions les plus instables (ratios compris entre 98 et 60%) l'hétérocoagulation se produit et les agrégats s'agencent sous la forme de chaînes linéaires fractales (Fig. 65 haut). De telles organisations spatiales sont caractéristiques de l'hétérocoagulation de sphères de mêmes tailles et de charges opposées (Kim et Berg, 2000 ; Kim et al., 2003). Dans les « colliers de perles » obtenus, les particules positives alternent avec les particules négatives (Fig. 65 bas). Rasa et al. (2004) montrent également l'effet contre-intuitif du sel (LiNO_3) sur la stabilité d'une suspension stable (30% particules négatives - Fig. 66A) et celle d'une suspension sédimentée (70% particules négatives - Fig. 66B). Encore une fois, l'électrolyte inverse les tendances. En particulier, le sel disperse les hétéroagrégats de la Fig. 66B en diminuant les forces attractives entre surfaces de charges opposées et en diminuant les forces répulsives entre particules de même charge.

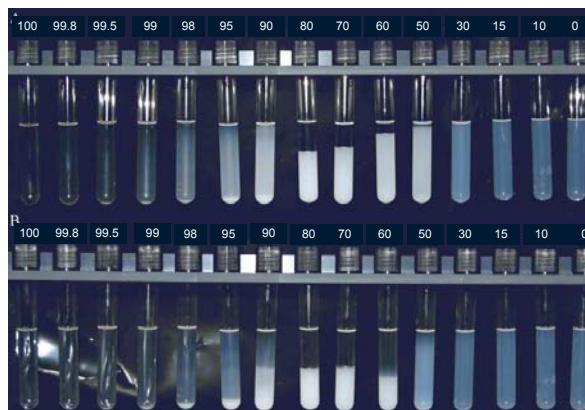
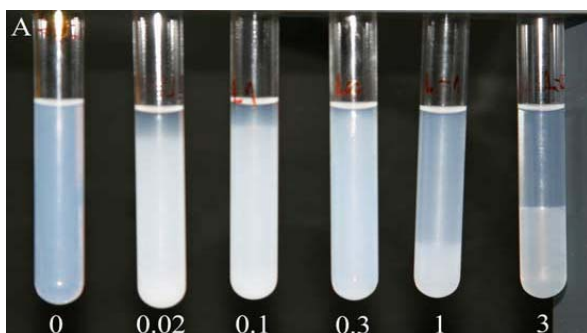


Fig. 64 – Suspensions de nanosphères de silice, chargées négativement, et de nanosphères de silice recouvertes d'alumine, chargées positivement. Les proportions varient de 100% de silice à gauche à 100% de silice recouverte d'alumine, à droite. A : Au bout d'une semaine. B : Après 5 semaines. D'après Rasa et al. (2004).

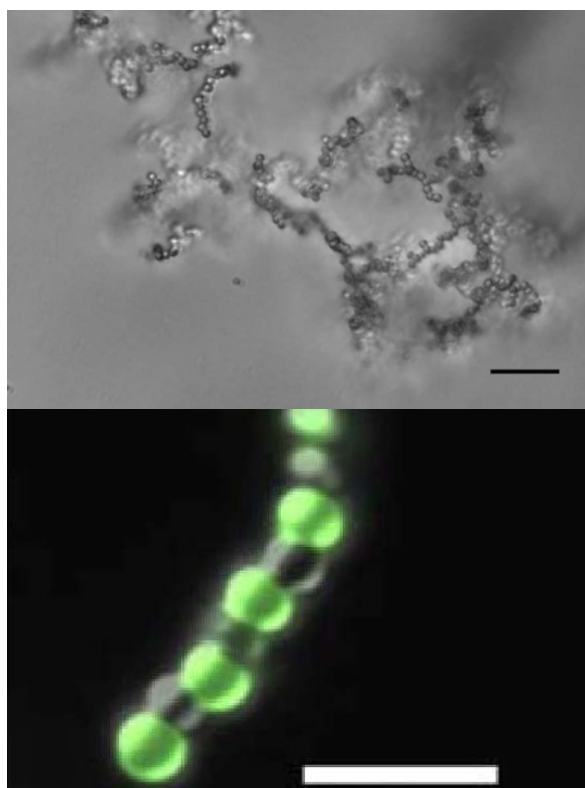
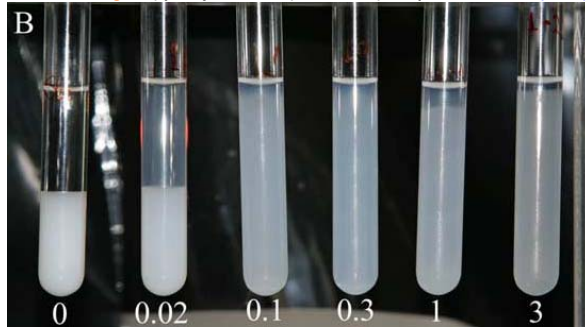


Fig. 65 – Haut : Organisation linéaire fractale en « collier de perles » de particules sphériques de même taille et de charges opposées (barre d'échelle 10 μm). Bas : Micrographie en mode fluorescent faisant apparaître l'alternance de sphères positives, en vert, et de sphères négatives, en noir (barre d'échelle 10 μm). D'après Kim et al. (2003).

Fig. 66 – A : Déstabilisation d'une suspension stable de particules positives et négatives (30% de silice sur Fig. 64) par ajout de sel (mol/l NaCl). B : Restabilisation d'une suspension coagulée et sédimentée (70% de silice sur Fig. 64) par ajout de sel (mol/l NaCl). D'après Rasa et al. (2004).



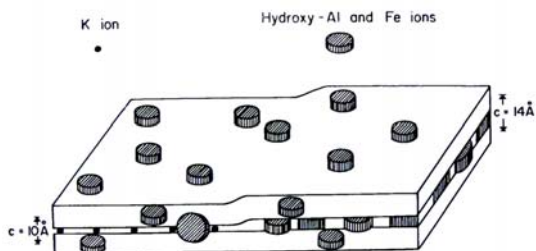


Fig. 67 – Représentation schématique du recouvrement de la surface des argiles 2 : 1 par des gels polymériques d'hydroxydes d'aluminium et de fer. D'après Huang (1980).

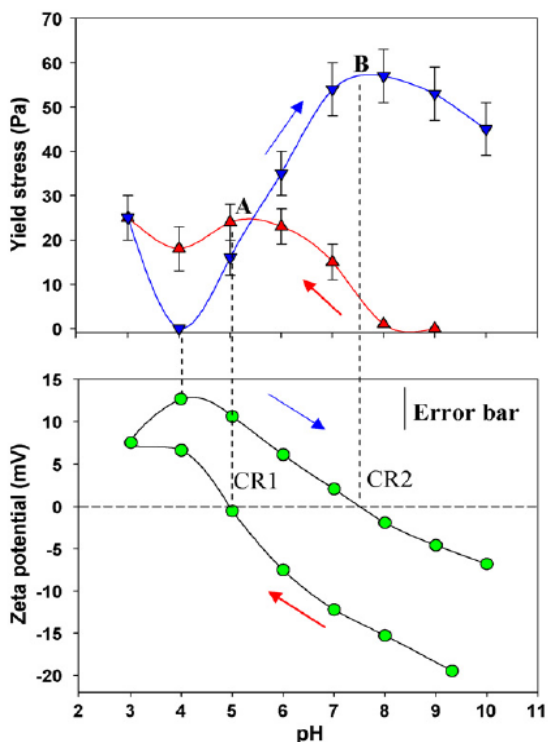


Fig. 68 –Variation de la contrainte d'écoulement (haut) et du potentiel zêta (bas) d'une suspension de muscovite lors de la diminution du pH de 9 à 3 (flèche rouge et courbe rouge), puis, après un certain temps de dissolution, lors de l'augmentation ce pH de 3 à 9 (flèche bleue et courbe bleue). D'après Nosrati et al. (2009).

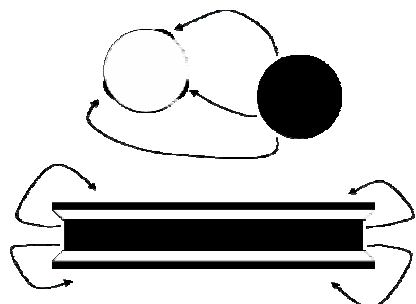


Fig. 69 – Représentation schématique de l'analogie entre les processus de modification de charges de surfaces par dissolution partielle d'alumine suivie d'une reprécipitation sur les surfaces négatives dans le cas d'un système mixte silice-alumine (haut) et dans le cas de la muscovite (bas). Haut : la particule sphérique d'alumine (en noir) libère dans la solution des Al^{3+} qui reprécipitent (tâches noires) à la surface de la silice (en blanc). La particule de silice, initialement chargée négativement, présente alors une charge hétérogène de surface comprenant des zones négatives et des zones positives. Bas : A pH 2, la plaquette de muscovite libère des Al^{3+} dans la solution qui proviennent de ses couches octaédriques (rectangle noir central) qui reprécipitent à pH 4 sur les faces tétraédriques négatives (traits blancs) pour former une couche d'hydroxyde d'aluminium (traits noirs extérieurs) chargée négativement.

Argiles - oxydes

Polymères d'oxydes métalliques – argiles

Il est particulièrement intéressant de mettre en parallèle le phénomène de dissolution-reprécipitation à l'interface décrit précédemment pour les mélanges d'oxydes différents avec la métamorphose du comportement des argiles ayant subi une attaque acide. De nombreux auteurs (Torres Sanchez et al., 1990 ; Huang et al., 1990 ; Nosrati et al. 2009 ; Alkan et al., 2005) ont décrit l'influence de l'hydrolyse de cations trivalents, tels que l'aluminium Al^{3+} et le fer Fe^{3+} , sur les surfaces négatives des argiles et la transformation des propriétés de surface qui l'accompagne. Les polymères d'oxydes métalliques formés recouvrent les charges permanentes négatives et imposent à la place une charge positive. Dans les sols, l'aluminium libéré dans la solution aqueuse par l'altération chimique des minéraux peut être adsorbé entre les feuillets des argiles gonflantes et sur les surfaces externes des phyllosilicates (Fig. 67). La capacité des argiles 2:1 à fixer l'aluminium polymérisé est sans doute la raison de l'absence de gibbsite dans les sols des régions tempérées : on parle de l'effet « anti-gibbsite » (Jackson, 1963). La transformation des vermiculites en chorite est l'exemple le plus célèbre de ces processus. Récemment Nosrati et al. (2009) ont étudié les propriétés de surfaces et la rhéologie de suspensions de muscovite (mica) en faisant varier le pH entre 2 et 9. Ils montrent que le potentiel zêta varie énormément en fonction de l'histoire des particules, et avec lui le seuil d'écoulement. Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide d'une suspension dont le pH est abaissé de 9 à 3 dans un premier temps (Fig. 68 en bas - flèche rouge). Le Point Isoélectrique mesuré est situé à pH 4.5 environ. Puis une deuxième mesure est effectuée, en augmentant le pH de 3 à 9 (Fig. 68 en bas - flèche bleue). Les valeurs du potentiel sont toutes décalées vers le haut, ainsi que le PIE. La variation est d'autant plus marquée que le taux de matière sèche est élevé. Cette transformation de la charge de surface est due à la libération de cations trivalents à pH 3 et à leur hydrolyse consécutive sur les faces négatives de l'argile lorsque le pH remonte jusqu'à pH 4 (Fig. 69). Une fois que l'argile est recouverte, elle adopte un comportement rhéologique de type oxyde d'aluminium ou oxyde de fer. Elle est dispersée à pH 4 (Fig. 70), lorsque la charge positive de la couche oxyde d'aluminium est maximale. La contrainte d'écoulement, minimum à pH 4 (Fig. 68 en haut courbe bleue), est maximale à pH 7,5, correspondant au Point Isoélectrique des nouvelles particules à charge variable ainsi créée. Le comportement rhéologique des muscovites avant attaque acide est similaire à celui des argiles en général, avec un maximum situé vers pH 5 (Fig. 68 en haut courbe rouge). Après attaque acide, il devient similaire à celui des oxydes. Les argiles partiellement dissoutes constituent un cas étrange d'hétérocoagulation dans lequel la proportion de charges positives et négatives est modifiée par un phénomène de dissolution et reprécipitation à l'interface. Le processus est similaire à celui décrit pour les systèmes mixtes d'oxydes à charges opposées. Dans le cas des argiles, la différence principale provient du fait que les charges positives et négatives coexistent sur la même particule et que les argiles modifient leurs propriétés de surface à partir de leur propre matière.

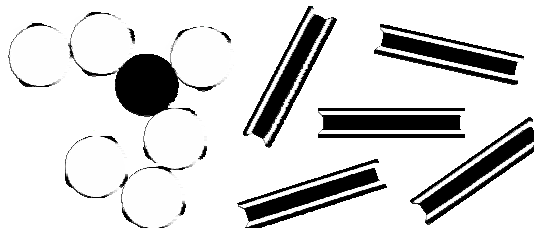


Fig. 70 – Gauche : même lorsque les particules d'alumine sont en faible proportion, elles provoquent une forte hétérocoagulation des particules de silice, en raison du phénomène de dissolution-reprécipitation. Droite : les plaquettes de muscovites, après attaque acide, adoptent les propriétés de surface de l'alumine. Elles sont chargées positivement à pH 4 et se repoussent.

Kaolinite et nanoparticules de silice

Baird et Walz (2006 ; 2007) étudient le mélange de kaolinite et de nanoparticules de silice. Le pH des suspensions est légèrement acide (5-7), ce qui laisse penser que les bords et les faces octaédriques des plaquettes d'argile sont positives tandis que les nanosphères de silice et les faces tétraédriques sont négatives. Les Fig. 71 et Fig. 72 permettent de comparer la stabilité des suspensions de kaolinite respectivement sans et avec les nanoparticules négatives. En l'absence de ces dernières, les suspensions de kaolinite coagulent rapidement, formant un sédiment surmonté d'un liquide surnageant parfaitement transparent, quelque soit la teneur en sel (Fig. 71). L'ajout de quantités croissantes de nanosphères, en l'absence de sel, stabilise les suspensions (Fig. 72). La silice négative s'adsorbe sur les sites positifs, les neutralise et impose une charge négative. Ceci semble confirmé par le fait que la mobilité électrophorétique de la kaolinite augmente de 19% après ajout de nanoparticules de silice. Ces dernières jouent alors le rôle de dispersant. L'effet est dramatiquement différent si une quantité suffisante de sel est ajouté à ces mélanges : les suspensions se métamorphosent alors en matériau solide. Elles ne présentent plus de liquide surnageant transparent et le matériau conserve sa forme lorsque le récipient est penché ou retourné. Si les concentrations en sel et en nanoparticules sont suffisantes, la barbotine peut être démoulée et coupée en tranches avec un couteau. La Fig. 73 illustre cette transition de phase liquide-solide : les punaises démontrent la résistance du matériau solidifié. Lorsque cette « barbotine dure » est malaxée, la microstructure du gel obtenu est brisée, et elle retourne à l'état liquide (très faible viscosité apparente, pas d'élasticité). Le comportement solide réapparaît en moins d'une heure lorsque la barbotine est laissée au repos. Aux plus fortes concentrations de nanoparticules, la suspension est trop dure pour pouvoir être cisailée manuellement, et l'effondrement de la structure nécessite l'utilisation d'un mixeur puissant. Pour les plus fortes teneurs en silice et en sel, la contrainte d'écoulement, de l'ordre de 1 Pa pour les suspensions liquides, est si grande qu'elle dépasse la capacité de mesure du rhéomètre, qui est de 3500 Pa (Baird et Walz, 2007). Alors que plusieurs heures de repos sont nécessaires pour que des suspensions de nanosphères de silice seules gélifient, celles de kaolinite-silice gélifient en moins d'une heure. D'autre part les gels de silice sont beaucoup moins thixotropes lorsqu'ils sont malaxés. Après cisaillement, des « grumeaux » de gel restent dispersés dans la suspension alors que la structure des gels de kaolinite-silice semble totalement rompue, aboutissant à un matériau liquide homogène. Les Fig. 74 et Fig. 75 montrent la différence de structure de la kaolinite seule et du gel solidifié de kaolinite-silice pour une forte teneur en sel. Un réseau de particules connectées est clairement visible dans ce dernier cas. Aucune interprétation claire n'est proposée par les auteurs pour expliquer la formation de cette microstructure, fruit de l'action conjuguée du sel et de la silice.



Fig. 71 – Suspensions de kaolinite sédimentées en l'absence de nanosphères de silice. La concentration en sel varie de 0 mM (gauche) à 700 mM (droite). D'après Baird et Walz (2006).



Fig. 72 – Suspensions de kaolinite sans sel avec des quantités croissantes de nanoparticules de silice. De gauche à droite : 0, 1, 3, 5, 7, and 10% vol. D'après Baird et Walz (2006).

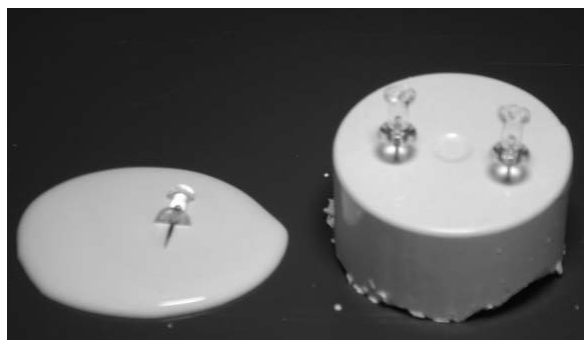


Fig. 73 – Cette image illustre la résistance du matériau solide obtenu par ajout de nanoparticules de silice. L'échantillon de droite contient, en plus de la kaolinite et du sel (500mM NaCl), 7% de particules de silice (en volume). Les punaises illustrent la solidité du matériau. D'après Baird et Walz (2006).

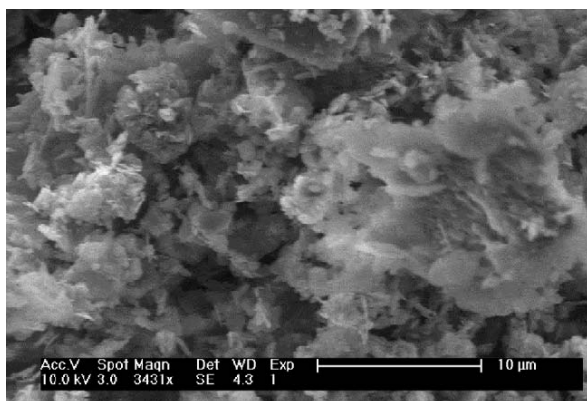


Fig. 74 – Microstructure d'une suspension de kaolinite à pH légèrement acide, sans sel et sans nanoparticules de silice. D'après Baird et Walz (2006).

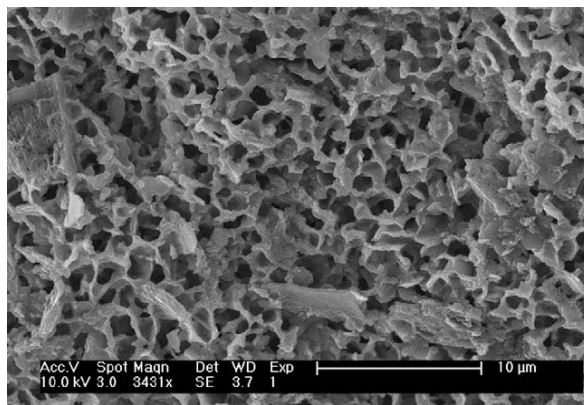


Fig. 75 – Microstructure d'une suspension de kaolinite à pH légèrement acide, avec 700 mM de sel et 10 % (vol.) de nanoparticules de silice. D'après Baird et Walz (2006).

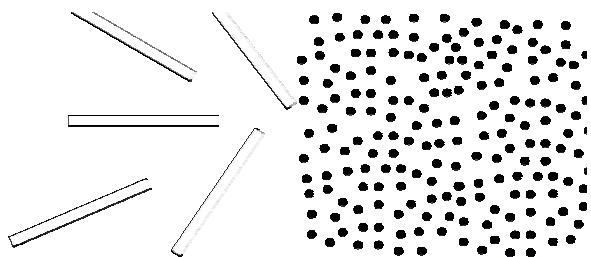


Fig. 76 – Une suspension d'illite à pH 3 est préparée (gauche). Une suspension d'oxydes de fer à pH 3 est préparée (droite) : à ce pH la suspension d'oxyde de fer est dispersée en raison de la charge positive de surface.

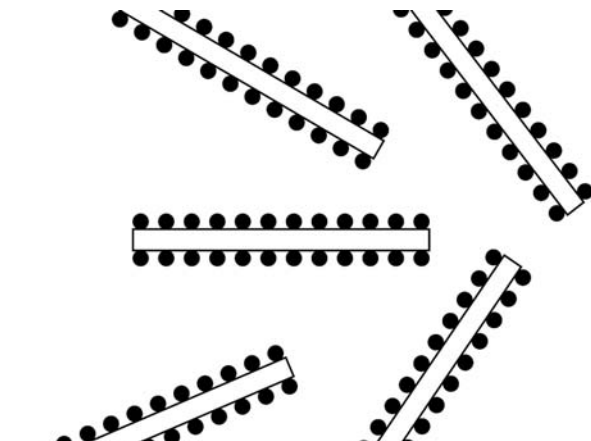


Fig. 77 – Lorsque ces deux suspensions sont mélangées, les oxydes s'adsorbent de manière homogène sur les surfaces négatives des argiles.

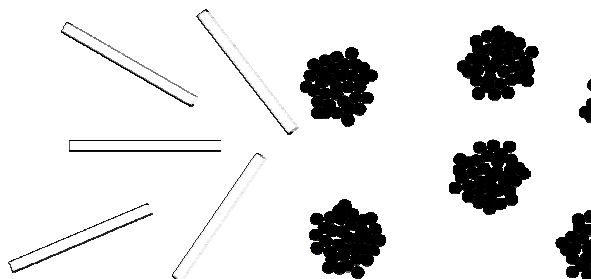


Fig. 79 – Une suspension d'illite à pH 9,5 est préparée (gauche). Une suspension d'oxydes de fer à pH 9,5 est préparée (droite) : à ce pH, proche du PIE de l'oxyde, la suspension d'oxyde de fer est coagulée en raison de l'absence de charge.

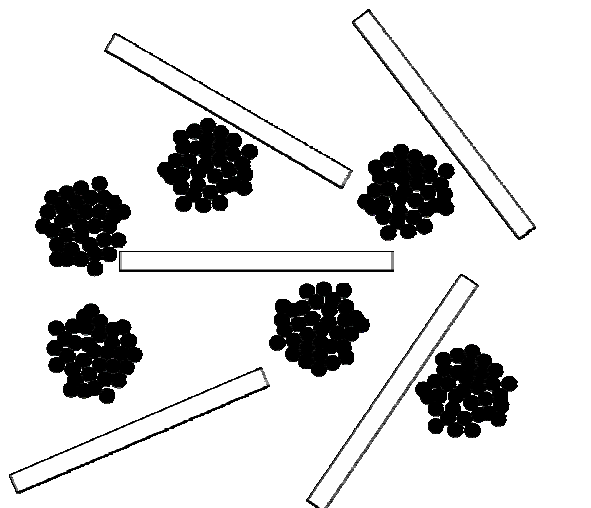


Fig. 80 – Lorsque ces deux suspensions sont mélangées, Ces agrégats d'oxydes de fer non chargés ne s'adsorbent pas sur les faces négatives des argiles et le mélange obtenu est hétérogène.

Illite et nanoparticules d'oxydes de fer

Bien que la compréhension des mécanismes d'hétérocoagulation des mélanges argiles-oxydes de fer représente un enjeu environnemental, économique et scientifique considérable, les études sur ce sujet restent rares (Ohtsubo et al., 1991 ; Greenland, 1975 ; Goldberg et Glaubig, 1987 ; Follett, 1965 ; Yong et Ohtsubo, 1987). La plus riche en enseignement est sans doute celle de Ohtsubo et al. (1991), réalisée sur des mélanges d'illites et de nanoparticules d'oxydes de fer ferrique, et qui est présentée ici en détail. Cette étude permet non seulement de comparer la microstructure des assemblages en fonction du pH et de la teneur en fer par Microscopie Electronique à Transmission, mais aussi de corrélérer ces observations avec des mesures de seuil d'écoulement de ces mêmes mélanges. On retient de cette étude plusieurs enseignements importants.

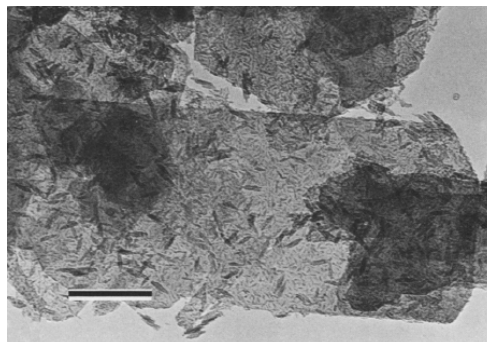


Fig. 78 – Image MET montrant l'adsorption uniforme des nanoparticules d'oxydes de fer sur les faces négatives des plaquettes d'illite lorsque les deux suspensions sont préparées et mélangées à pH 3. D'après Ohtsubo et al. (1991).

Ecarts de seuil d'écoulement en fonction du pH

L'ajout d'oxydes de fer permet d'augmenter fortement les écarts de seuil d'écoulement de suspensions d'illite avec le pH. Cela peut avoir une utilité pratique importante si l'on souhaite basculer efficacement le système de l'état liquide à l'état « solide », par exemple pour couler la terre au moment de la mise en œuvre et la « solidifier » pour pouvoir la décoffrer.

Histoire du système

L'histoire du système, autrement dit la manière dont le mélange argile-oxyde est préparé, peut considérablement changer le seuil d'écoulement du mélange illite-oxyde de fer pour un pH, une force ionique et une concentration en oxyde donnés. Ainsi, les auteurs préparent leurs mélanges de deux façons différentes. Dans le premier cas, une suspension d'oxydes est correctement dispersée (pH initial 3) avant d'être mélangée à la suspension d'illite (Fig. 76, Fig. 77 et Fig. 78). Dans le deuxième cas, une suspension d'oxydes floculée (pH initial 9.5 proche du PCN) est mélangée à la suspension d'illite (Fig. 79, Fig. 80 et Fig. 81).



Fig. 81 – Image MET montrant l'absence d'adsorption des agrégats non chargés d'oxydes de fer sur les faces négatives des plaquettes d'illite lorsque les deux suspensions sont préparées et mélangées à pH 9,5. Ohtsubo et al. (1991).

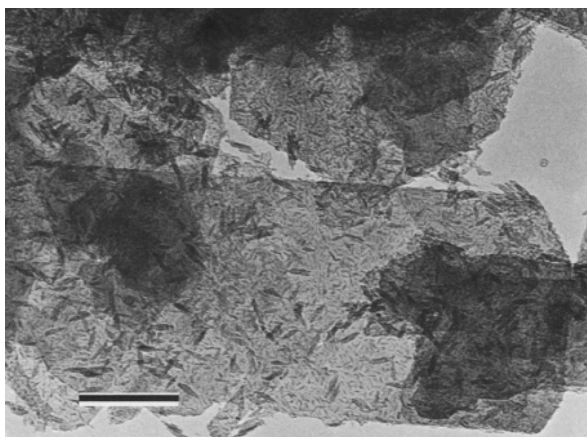


Fig. 84 – pH initial 3 - 7% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).



Fig. 88 – pH initial 3 - 20% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

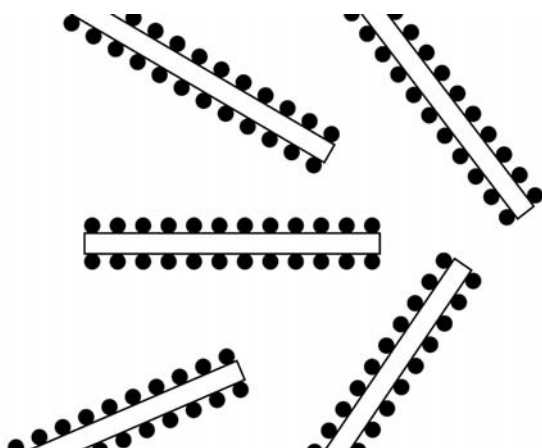


Fig. 85 – pH initial 3 - 7% oxyde de fer – pH 3.

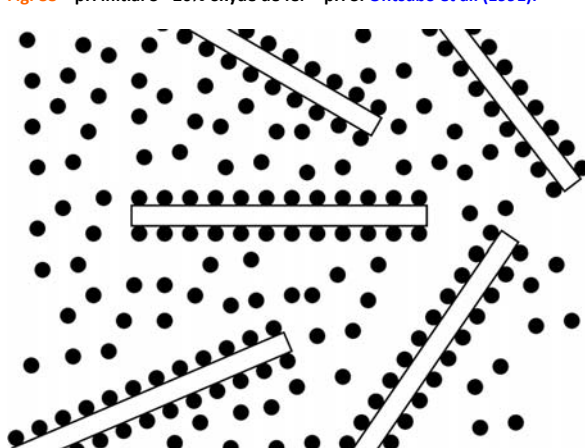


Fig. 89 – pH initial 3 - 20% oxyde de fer – pH 3.

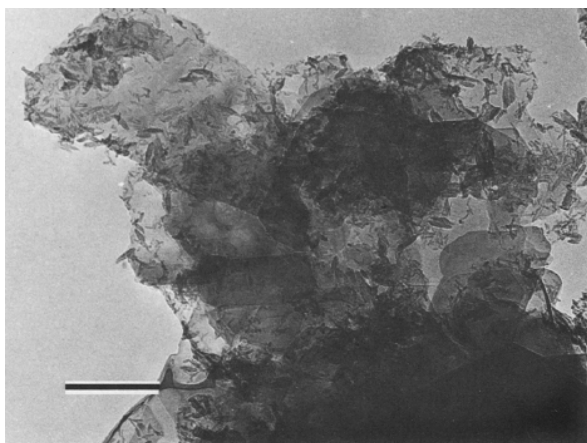


Fig. 86 – pH initial 9,5 - 7% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

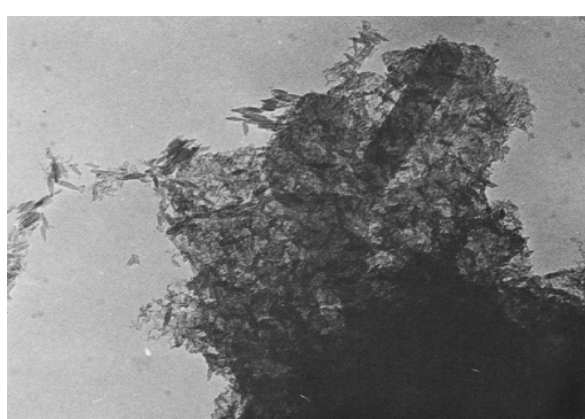


Fig. 90 – pH initial 9,5 - 20% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

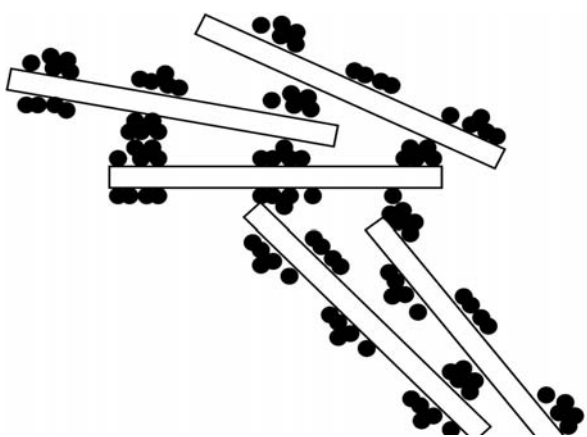


Fig. 87 – pH initial 9,5 - 7% oxyde de fer – pH 3.

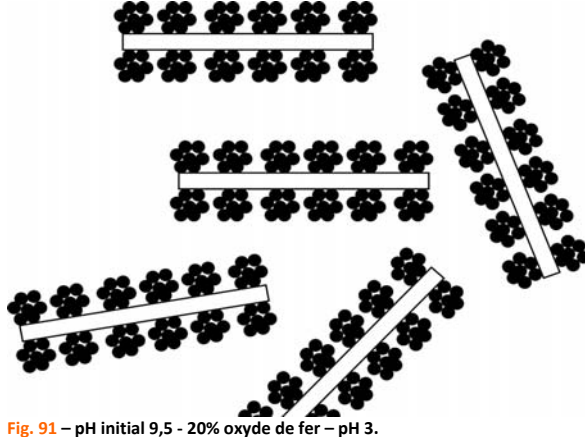


Fig. 91 – pH initial 9,5 - 20% oxyde de fer – pH 3.

Lorsque ces mélanges initiaux sont tous deux placés à pH 3, deux microstructures très différentes peuvent être obtenues. Dans le premier cas, une monocouche d'oxydes de fer recouvre les plaquettes d'argiles de manière parfaitement uniforme (Fig. 84 et Fig. 85). Les hétéroagrégats ainsi formés sont chargés positivement et se repoussent : la suspension est liquide. Dans le deuxième cas, les oxydes mal dispersés recouvrent la surface de manière hétérogène (Fig. 86 et Fig. 87). Ils forment des amas chargés positivement à côté de surfaces « dénudées » chargés négativement. Un tel système est très fortement hétérocoagulé et présente un seuil d'écoulement 40 fois supérieur à celui du mélange précédent. Ceci est particulièrement étonnant puisque les deux systèmes sont, d'un point de vue physico-chimique, identiques.

Recouvrement total des surfaces négatives

Lorsque le recouvrement de la surface des argiles par les oxydes est total, le système tend à adopter le comportement de l'oxyde seul. Son maximum de seuil d'écoulement est observé au voisinage du PCN de l'oxyde et le système est fluide à pH acide, lorsque la charge positive de l'oxyde est importante. De tels comportements sont sans doute proches de ceux de terres naturelles riches en oxydes de fer, où un recouvrement uniforme des argiles par les oxydes a souvent été décrit par les spécialistes de la science des sols. Plus les suspensions d'oxydes sont dispersées avant d'être mélangées aux argiles, plus la quantité nécessaire pour recouvrir les argiles est faible : 7 % d'oxydes permettent de recouvrir totalement les plaquettes dans le premier cas (Fig. 84 et Fig. 85), mais pas dans le second (Fig. 86 et Fig. 87). Cependant, si la quantité d'oxydes est suffisamment élevée, de telles différences ne sont pas observées. Pour 20 % d'oxydes, les surfaces sont totalement recouvertes quelque soit le mode de préparation (Fig. 88 et Fig. 89 ; Fig. 90 et Fig. 91), et les deux suspensions sont fluides à pH acide.

Recouvrement partiel des surfaces négatives

Les situations où le recouvrement des surfaces négatives des argiles par les oxydes est partiel, comme celle illustrée par les Fig. 86 et Fig. 87, sont particulièrement intéressantes. Dans ces cas-là, les seuils d'écoulement sont maximums à pH acide et ils sont supérieurs aux seuils d'écoulement maximums observés pour les systèmes où le recouvrement de l'argile par les oxydes est total. Avec seulement 2% d'oxydes, il est possible de basculer très efficacement une suspension d'illite d'un état fluide à pH 10 à un état fortement hétérocoagulé et présentant un fort seuil d'écoulement à pH acide. Les écarts de le seuil d'écoulement obtenus sont plus grands lorsque la suspension d'oxyde est floculée (pH initial 9.5) avant d'être mélangée à l'argile. L'illite seule ne présentant pas d'écart de le seuil d'écoulement important lorsque le pH varie, un tel basculement peut avoir des applications pratiques intéressantes, notamment pour transférer la méthode Direct Coagulation Casting des céramiques industrielles à la construction en terre (cf. p.X).

En conclusion, le concept d'hétérocoagulation semble plus approprié que le concept d'homocoagulation pour décrire le comportement colloïdal du matériau terre, et ceci pour deux raisons. Premièrement, parce que la fraction argileuse inférieure à deux microns est souvent constituée d'un mélange d'argile, au sens minéralogique, et d'oxydes. Deuxièmement, parce que les particules d'argiles possèdent à la fois des surfaces à charges permanentes et des surfaces à charges variables : même une suspension d'argile pure peut être vue comme un système hétérocoagulé.

Dans un système hétérocoagulé où coexistent des surfaces négatives et positives, la coagulation et le seuil d'écoulement maximums sont obtenus lorsque la proportion de charges opposées est à peu près égale. Par exemple, un système mixte de sphères positives et négatives de même taille formera des agrégats de très grande taille si le nombre de particules positives et négatives est identique, mais des agrégats beaucoup plus petits si la proportion entre les sphères positives et négatives est déséquilibrée (Fig. 92 – Haut). Le parallèle avec une suspension d'argile, où la proportion de surfaces positives et négatives dépend du rapport d'aspect des plaquettes, est intéressant. A pH acide, lorsque les bords sont positifs, plus les particules sont fines, plus les associations bord-face qui constituent le réseau en château de carte sont faibles, et vice-versa (Fig. 92 – Bas). Ceci explique en partie pourquoi la dispersion d'une suspension de kaolinite (forte proportion de charges variables) conduit à un effet liquéfiant plus spectaculaire qu'une suspension de smectite (faible proportion de charges variables).

Dans une suspension colloïdale où coexistent des surfaces de charges opposées, que ces surfaces soient sur des particules distinctes (mélange d'oxydes) ou sur une même particule (argiles), liquéfier le système équivaut à augmenter le ratio de charges négatives (ou au contraire celui de charges positives) pour se rapprocher d'une situation où 100 % des surfaces sont négatives (ou positives). Inversement, augmenter le seuil d'écoulement du système équivaut à se rapprocher d'une situation où le ratio de surfaces positives (ou négatives) est égal à 50 %. Par exemple, la faible proportion de charges positives (à pH acide) de particules d'illite peut être augmentée par ajout d'oxydes de fer positifs, ce qui conduit à une augmentation très forte du seuil d'écoulement. Cependant, dans ce dernier cas, tout repose sur l'art de recouvrir totalement ou partiellement les charges négatives des argiles par les oxydes. Si le recouvrement est total, la situation est équivalente à une situation où 100 % des surfaces sont positives et la suspension est fluide. Inversement, un recouvrement partiel conduit à une forte hétérocoagulation.

Dans un système mixte hétérocoagulé, plusieurs états de coagulation sont possibles, selon que le pH et la force ionique de la solution favorisent l'attraction entre surfaces de charges opposées ou au contraire l'attraction entre surface de même charge, ou encore l'attraction entre surfaces non chargées (lorsque le pH est voisin du PCN d'une des deux surfaces). Les variations de pH et de forces ioniques peuvent aboutir à des assemblages très divers correspondant à des seuils d'écoulement variés. La diversité de ces microstructures pour des systèmes hétérocoagulés différents est illustrée sur la Fig. 93. L'effet de l'augmentation du pH est facile à comprendre, puisque dans un système mixte de charges opposées, l'annulation ou l'inversion de la charge d'une des deux surfaces conduit logiquement à la destruction de l'hétéroagrégat. L'effet de l'augmentation de la concentration en sel sur les systèmes hétérocoagulés, par contre, est plus surprenant. Il a été montré plusieurs fois dans ce chapitre que le sel, de manière totalement inattendue, peut avoir un léger effet stabilisant ou liquéfiant dans des suspensions où coexistent des surfaces positives et négatives. Jamais un tel comportement n'est observé dans les systèmes homocoagulés, où le sel flocule systématiquement les particules colloïdales. Ceci s'explique par le fait que le sel diminue l'attraction entre les surfaces de charges opposées tout en diminuant la répulsion entre surfaces de mêmes charges. La structure hétérocoagulée de départ laisse alors place à une structure

homocoagulée plus faible, dont la taille des agrégats et le seuil d'écoulement sont diminués. Lorsque de petites particules positives recouvrent totalement de grandes particules négatives, les hétéroagrégats se repoussent et la suspension est fluide. L'ajout de sel peut alors diminuer les répulsions entre particules positives et conduire à un recouvrement hétérogène des faces positives et conduire à un recouvrement hétérogène des faces négatives, pouvant entraîner une forte coagulation du système. Il y a peut-être là un moyen efficace et original d'augmenter le seuil d'écoulement d'un mélange argile-oxyde de fer par simple augmentation de la force ionique, ce qui pourrait avoir des applications pratiques intéressantes, notamment pour couler la terre à l'état liquide avant de la « solidifier » pour pouvoir la décoffrer.

Fig. 92 – Haut : Mélanges de particules positives (noir) et négatives (blanc) de même taille. Lorsque le nombre de particules positives et négatives est le même, elles s'assemblent en agrégats de très grande taille qui conduisent à des seuils d'écoulement importants. Si la proportion de particules positives est diminuée, les agrégats obtenus sont beaucoup plus petits et le seuil d'écoulement est plus faible. **Bas :** Des plaquettes d'argile épaisses forment, à pH acide, des liaisons bord-face beaucoup plus épaisses que de fines plaquettes d'argiles. Plus la proportion de charge variable des bords est importante, plus la rupture du réseau en château de carte entraîne une chute importante du seuil d'écoulement.

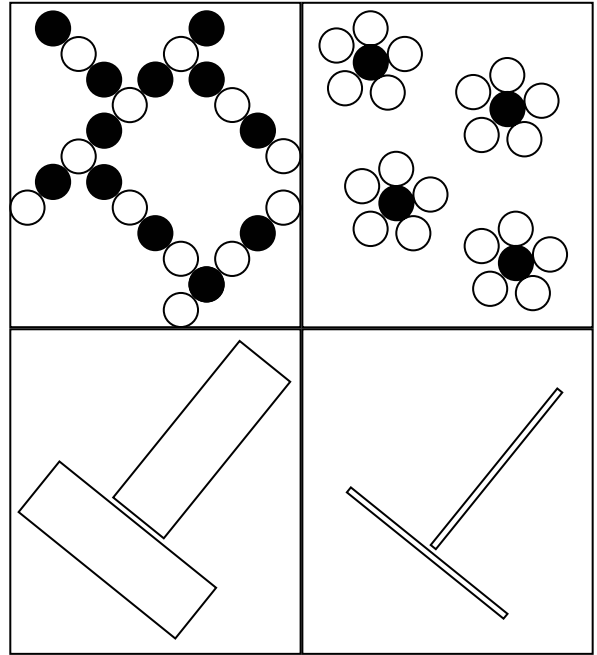
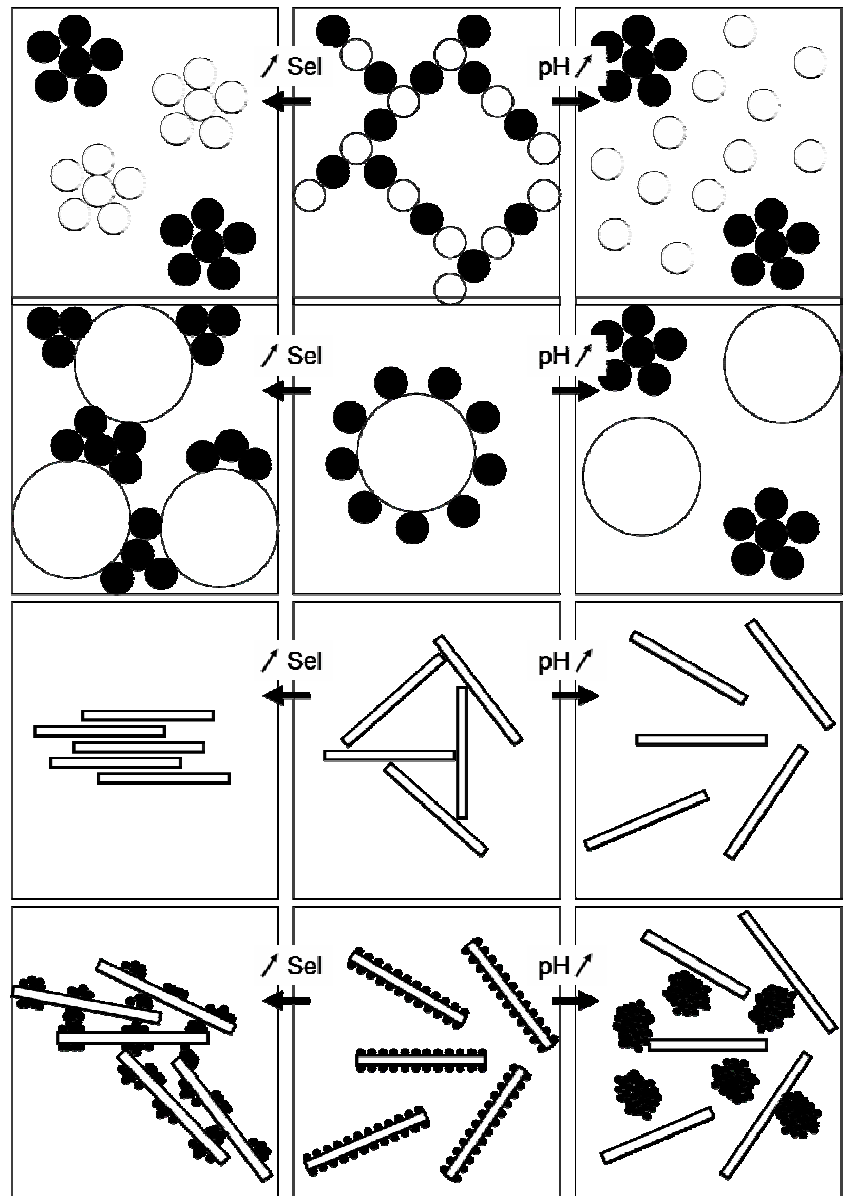


Fig. 93 – Représentation schématique de l'effet de l'augmentation du pH et de la force ionique sur différents systèmes hétérocoagulés. **1^{ère} rangée :** Mélanges de particules positives (noir) et négatives (blanc) de même taille. Le seuil d'écoulement maximum est obtenu pour un pH intermédiaire entre les PCN des particules positives et négatives. L'augmentation du pH détruit cette structure avec l'annulation de la charge des particules positives qui coagulent entre elles, tandis que les particules négatives restent dispersées. L'ajout de sel provoque l'homocoagulation des particules entre elles. **2^{ème} rangée :** Mélanges de grosses particules négatives et petites particules positives. Si la quantité de petites particules est suffisante pour recouvrir totalement la grosse particule, le seuil d'écoulement minimum est obtenu pour un pH intermédiaire entre les PCN des particules positives et négatives. Le seuil d'écoulement augmente avec l'augmentation du pH par homocoagulation des particules positives. Il augmente également par ajout de sel, soit par homocoagulation des particules entre elles, soit par hétérocoagulation en raison du recouvrement partiel lié à la disparition des forces répulsives latérales entre petites particules. **3^{ème} rangée :** A pH acide, des particules d'argile sont hétérocoagulées par association des bords positifs et des faces négatives : le seuil d'écoulement est maximal. L'augmentation du pH annule et inverse la charge positive, les particules sont dispersées et le seuil d'écoulement diminue. L'ajout de sel provoque l'homocoagulation entre les faces négatives et la diminution du seuil d'écoulement. **4^{ème} rangée :** Mélanges de petites particules positives et de plaquettes d'argile à pH acide. Le seuil d'écoulement est bas si la surface des argiles est complètement recouverte. L'augmentation de pH augmente le seuil d'écoulement par homocoagulation des oxydes de fer avec l'annulation de leur charge. L'ajout de sel pourrait peut-être conduire à une forte augmentation du seuil d'écoulement lié au recouvrement partiel des surfaces négatives des argiles.



Partie 4

Pistes de recherche

1. Vers les bétons d'argile

Plus du tiers de la population mondiale vit dans une construction en terre crue. Pourtant, depuis 2000 ans, les techniques de construction en terre crue n'ont presque pas évoluées. Dans de nombreux pays (Allemagne, Etats-Unis, Australie, Corée du Sud), un gain de productivité a été obtenu par la mécanisation et l'industrialisation des techniques de construction traditionnelles. L'approche granulaire et colloïdale du matériau terre permet d'envisager un saut technologique basé non pas sur une optimisation de la tradition, mais sur la connaissance et la maîtrise de la physique des grains et de la physico-chimie des colloïdes, visant à l'invention de nouvelles techniques constructives. Dans le domaine de la construction en terre, la démarche est unique au monde. Elle est pourtant classique pour des activités industrielles voisines (béton de ciment, céramiques industrielles, boues de forages pétroliers, etc.).

Au niveau scientifique, les différents constituants de la terre (granulats, argiles et eau) ont fourni quelques uns des sujets d'investigation les plus novateurs de ces vingt dernières années. Par rapport aux milieux granulaires secs et humides, la terre introduit un degré de complexité supplémentaire, plus physico-chimique, aux échelles les plus fines des argiles. L'éclosion des nanosciences, la physico-chimie des colloïdes et des interfaces remettent au goût du jour les questions à résoudre.

Au niveau technologique et industriel, des avancées remarquables préparent également un terrain favorable à une utilisation plus innovante du matériau terre. Les bétons UHP, auto-plaçants et auto-nivelants font appel à une meilleure répartition de l'empilement granulaire d'une part et aux agents dispersants du ciment (superplastifiants) d'autre part. La théorie et les méthodes sont directement transférables au matériau terre et ouvrent la voie à de nouveaux bétons d'argile auto-nivelants. Ces techniques concernent aussi le champ des céramiques industrielles qui utilisent couramment des dispersants efficaces pour le coulage des crus avant traitement thermique. Des méthodes spécifiques comme la Direct Coagulation Casting (DCC), qui permet de coaguler les particules dispersées de la barbotine pour la transformer en pâte dure rapidement démoulable, sont des solutions qui, si elles sont transférables à la construction en terre, permettraient d'augmenter significativement les délais de mise en œuvre.

Afin de mettre au point ces nouveaux bétons d'argile, nous avons monté deux programmes de recherches :

1. Le projet « Béton d'Argile Environnementale » (BAE) du programme « Concevoir et Construire pour le Développement Durable » (C2D2) :
http://www.rgcu.prd.fr/IMG/pdf/Laureats_C2D2-AAP2010_cle6f9414.pdf
2. Le projet « Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale » (PaTerre+) du « Programme National de la Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel » (PNRCC)

Dans cette partie, les premiers chantiers expérimentaux de bétons d'argile, coulés à l'état liquide, sont présentés. Nous nous intéressons ensuite aux différentes méthodes permettant de liquéfier une boue d'argile sans ajouter d'eau. Enfin, nous exposons différentes stratégies pour coaguler ces boues d'argile après coulage, afin qu'elles se transforment en pâtes dures rapidement décoffrables.

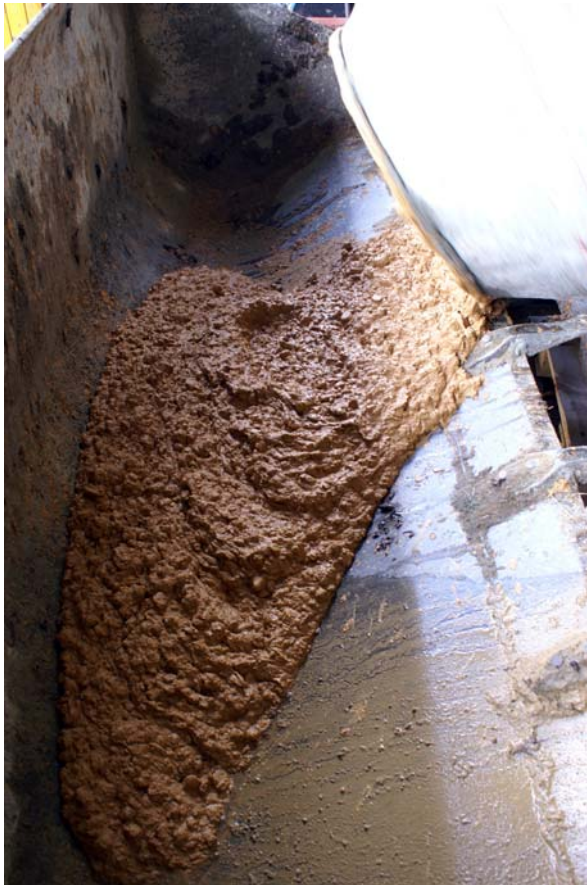


Fig. 1 – La terre locale, amendée de graviers et de sable et stabilisée au ciment, est malaxée dans une bétonnière puis versée dans un godet.



Fig. 2 – Le mélange est versé dans un coffrage à béton. Sa viscosité est proche de celle d'un béton vibrable.



Fig. 3 – Le matériau est mis en place avec les mêmes outils utilisés pour le coulage du béton de ciment. Une aiguille vibrante permet ici de compacter le matériau.

1.1. Premiers chantiers expérimentaux

Très récemment, un certain nombre d'acteurs de la construction en terre expérimentent une nouvelle technique de construction consistant à couler le matériau comme un béton, à l'état liquide. Bien que la terre soit systématiquement stabilisée à la chaux ou au ciment, ces chantiers expérimentaux démontrent la faisabilité technique de couler la terre en améliorant son squelette granulaire pour réaliser des murs ou des dalles monolithiques qui ne fissurent pas au séchage.

Siège social du groupe Brémont

En 2007, le groupe Brémont sollicite le laboratoire CRAterre afin de réaliser plusieurs centaines de mètres carrés de mur en béton d'argile, coulé à l'état liquide, pour la réalisation du nouveau siège social de l'entreprise sur le site de Land-Rohan en Bretagne. Des essais préliminaires démontrent la faisabilité technique du coulage de la terre locale amendée en gros granulats et en sables et stabilisée au ciment pour la réalisation de murs monolithiques en béton d'argile. Les résultats sont d'autant plus encourageant que la terre naturelle, très fine, présente une cohésion médiocre : les résultats des essais mécaniques des échantillons très faiblement stabilisés (2% de ciment blanc) donnent des résistances à la compression environ 5 fois plus faibles (autour de 0,25 MPa) que ceux obtenus généralement pour une bonne terre à bâtir non stabilisée (de l'ordre de 1 à 2 MPa). Une série d'éprouvettes est réalisée en faisant varier la proportion de ciment blanc de 2 à 8%. Elles ne présentent aucune fissuration et des densités relativement importantes (environ 2000 kg/m³) proches de celle d'un pisé (entre 1800 et 2200 kg/m³), pour une mise en œuvre aussi liquide qu'un béton vibré. Les résistances à la compression pour les échantillons stabilisés entre 6 et 8 % de ciment blanc sont acceptables (de l'ordre de 4-5 MPa). L'emploi du ciment blanc est indispensable pour des raisons mécaniques mais aussi parce qu'il apporte le phénomène de prise sans lequel un décoffrage rapide serait impossible. En effet, la terre non stabilisée durcissant par simple séchage, une masse monolithique de terre coulée dans un coffrage « étanche » nécessiterait plusieurs semaines de séchage pour pouvoir être décoffrée. A la suite des premiers échantillons, un essai à l'échelle 1 est réalisé en utilisant tous les outils du béton de ciment. Le béton d'argile est mélangé dans une bétonnière (Fig. 1), transvasé dans un godet, puis versé dans un état relativement fluide dans des banches à bétons (Fig. 2). Il est ensuite compacté à l'aide d'une aiguille vibrante (Fig. 3). Le muret réalisé ne présente aucune fissuration au séchage (Fig. 4). La mise en œuvre est beaucoup plus rapide que pour la technique traditionnelle du pisé ce qui laisse envisager une réduction des coûts importantes. Malheureusement la crise financière de 2008 entraînent des difficultés importantes pour le groupe Brémont qui abandonne le projet de construction de son nouveau siège social et avec lui la réalisation des ces premiers murs en terre coulée.



Fig. 4 – La stabilisation au ciment permet de décoffrer le mur rapidement. Une fois sec, le matériau ne présente aucune fissuration.

Entreprise Caracol

Simultanément, l'entreprise Caracol, basée en région Rhône-Alpes et spécialisée dans la construction en terre, réalise un chantier de restauration d'un mur de clôture en pisé (Fig. 5). Afin d'accélérer la mise en œuvre et de diminuer les coûts, ils décident de mettre en œuvre la terre, stabilisée au ciment et amendée de graviers et de sable, à l'état liquide. Là encore, la faisabilité technique du coulage de la terre liquide pour réaliser un ouvrage massif et monolithique est démontrée. A partir de ce premier succès, l'entreprise réalise une série de murs et de dalles en terre coulée stabilisée au ciment (3% massique) lors du festival Grains d'Isère organisé chaque année au mois de mai aux Grands Ateliers par le laboratoire CRAterre (Fig. 6). Le festival sera ainsi l'occasion d'échanger avec l'entreprise sur ce projet commun de béton d'argile. De cette collaboration découle le projet Béton d'Argile Environnemental financé par le MEEDLT dans le cadre du programme *Concevoir et Construire pour le Développement Durable* (annexe C). Ces premières expérimentations sont publiées dans l'ouvrage « Bâtir en terre » (Fontaine et Anger, 2009). A la suite de la parution du livre, un maître d'ouvrage, séduit par l'idée, contacte l'entreprise Caracol pour la réalisation d'un lotissement entièrement bâti en béton d'argile à Aubenas, en Ardèche (Fig. 7). Lionel Ronsoux, après avoir travaillé pendant 15 ans en tant qu'ingénieur dans la formulation des bétons céramiques et alors en formation au DSA-Terre dispensé par le laboratoire CRAterre-ENSAG, est chargé par l'entreprise Caracol de la formulation du béton d'argile. En utilisant les méthodes des céramiques d'optimisation du squelette granulaire, il confectionne, à partir de la terre du site et de granulats locaux, un matériau d'une densité exceptionnelle de 2200 kg/m^3 . Ce matériau est stabilisé au ciment (5% massique) et mis en œuvre dans un état proche d'un béton vibré. Nous réalisons également avec l'entreprise Caracol un premier chantier expérimental de béton d'argile, sans ciment, avec ajout d'un dispersant (hexamétaphosphate de sodium), pour la réalisation d'une dalle (Fig. 8).



Fig. 5 – Premier chantier en terre coulée réalisé par l'entreprise Caracol pour la restauration d'un mur en pisé. Photo : Caracol.



Fig. 6 – Mur en béton d'argile, mis en œuvre à l'état liquide, vibré et coffré, réalisé aux Grands Ateliers par l'entreprise Caracol.



Fig. 7 – Construction d'un lotissement en béton d'argile à Aubenas, en Ardèche, par l'entreprise Caracol. Le matériau a été formulé par Lionel Ronsoux. Photo : Caracol.



Fig. 8 – Première dalle en terre coulée non stabilisée réalisée avec ajout d'un dispersant (hexamétaphosphate de sodium). La fluidité obtenue est moyenne, mais suffisante pour que le matériau puisse être mis en œuvre à la taloche.



Fig. 9 – Pour la réalisation de cet édifice, la terre est amenée sur le chantier par un camion toupie. Elle est ensuite versée dans un coffrage dans lequel est inséré un ferrailage à béton. Photo : Heeyong Choi/Mokpo National University.



Fig. 10 – La terre est compactée comme un béton à l'aide d'une aiguille vibrante. Photo : Heeyong Choi/Mokpo National University.



Fig. 11 – La terre est étalée et lissée à l'aide d'une taloche. Photo : Heeyong Choi/Mokpo National University.

Université de Mokpo (Corée du Sud)

Les essais les plus spectaculaires de terre coulée sont réalisés actuellement en Corée du Sud par des chercheurs de l'université de Mokpo. Les procédés développés imitent les récents progrès de l'industrie du béton de ciment (Fig. 9, Fig. 10 et Fig. 11). Au cours des dernières décennies sont en effet apparus de nouveaux bétons si fluides qu'ils coulent comme des liquides et adoptent spontanément des surfaces horizontales lorsqu'ils sont versés sur le sol. De telles prouesses sont possibles d'une part grâce à une parfaite maîtrise de la composition granulaire du matériau, et d'autre part grâce à l'emploi de dispersant de la poudre de ciment. Ces règles sont aussi valables pour la terre, qui est un béton d'argile naturel. Les chercheurs coréens sont ainsi parvenus à formuler un béton d'argile autonivelant (Fig. 12 et Fig. 13).

La terre, fortement stabilisée, est désormais mise en œuvre comme un béton, coulée dans des coffrages pour réaliser des dalles, des murs, des sols extérieurs. Elle peut être renforcée avec des fers à béton, comme un véritable béton armé. Cette adaptation du matériau terre à l'outillage et à la culture du béton est le garant à la fois d'une mise en œuvre plus rapide et d'une facilité d'appropriation, par les constructeurs, d'une matière qu'ils ne savent plus utiliser de manière traditionnelle.

Le mélange coréen est fortement stabilisé. La terre et les granulats constituent 85 % massique du matériau. Les 15% restant sont constitués de chaux, de pouzzolane et d'un dispersant appelé naphthalène. La résistance mécanique obtenue est très importante (21 MPa). Le matériau se rapproche plus d'un béton de ciment aux performances écologiques améliorées que d'un béton d'argile. Néanmoins ces essais spectaculaires constituent une première étape vers la confection de nouveaux bétons d'argile autonivelants non stabilisés.



Fig. 12 – Les chercheurs de l'université de Mokpo, en Corée du Sud, réalisent en public de spectaculaires démonstrations de mise en oeuvre de nouveaux bétons d'argile autonivelants. La terre est si fluide qu'elle passe dans un tuyau et qu'elle s'étale comme un liquide. Photo : Heeyong Choi/Mokpo National University.



Fig. 13 – Comme pour les bétons de ciment autonivelants, la terre est étalée avec un simple balai. Cette dalle a ainsi été coulée en un temps record. Photo : Heeyong Choi/Mokpo National University.

1.2. Objectifs, enjeux et perspectives

Ces premiers chantiers expérimentaux amènent à chercher des solutions pour transformer la terre naturelle en béton d'argile autonivelant d'une part et autoplaçant et « autoturcissant » d'autre part grâce à de très faibles proportions d'adjuvants, de l'ordre de 0,1 à 1% en masse pondérale. Pour concevoir de tels matériaux, il est possible de s'inspirer des méthodes utilisées dans l'industrie du béton de ciment (bétons autonivelants et autoplaçants - Fig. 14) et du coulage des cruds de céramiques industrielles (méthode DCC « Direct Coagulation Casting »). Les applications possibles de tels matériaux concernent à la fois la construction neuve et la restauration du patrimoine national et international en terre crue.

Enjeux économiques

Les bétons d'argile, coulés à l'état liquide, visent à augmenter la productivité et la rentabilité économique de la construction en terre crue. En France et en Europe, un mur en terre crue réalisé selon la technique traditionnelle du pisé (Fig. 15) est un matériau de luxe en raison du coût élevé de production (400 €/m² en moyenne). Il s'agit de remplacer cette technique traditionnelle par la technique de la terre coulée. A partir des premiers chantiers expérimentaux de terre coulée stabilisée au ciment présentés au chapitre précédent, l'objectif est d'améliorer ces bétons d'argiles par une meilleure maîtrise de leurs empilements granulaires d'une part et par le développement d'une science des adjuvants appropriés d'autre part.

Enjeux sociaux

L'innovation est axée non pas sur une technologie précise mais sur l'étude de la matière et la production de nouveaux matériaux terres : les applications possibles sont très nombreuses et visent de nombreuses créations d'emplois dans le domaine de la production de matériaux, de la construction neuve et de la restauration, d'autant plus que l'augmentation de productivité est permise non pas par la mécanisation mais par la facilitation de la mise en œuvre. L'objectif est de réduire la pénibilité du travail du maçon, favorisant entre autres l'intérêt des jeunes travailleurs manuels aux métiers difficiles du bâtiment. Il s'agit d'autre part de rendre financièrement accessible un matériau naturel de luxe, à fortes valeurs culturelles et identitaires régionales, par la production de solutions économiques pour l'habitat et pour la restauration du patrimoine en terre. La mise en œuvre liquide peut être adaptée à toutes les techniques de mises en œuvre, comme les adobes par exemple (briques de terre crue moulées), qui pourront être produits localement grâce à la baisse des coûts d'investissement et de production.

Enjeux environnementaux

Utiliser la terre crue et rendre les techniques de construction en terre crue aussi compétitives que les autres matériaux industriels, c'est démocratiser et privilégier l'utilisation d'un matériau local, naturel, non transformé, recyclable et à faible énergie grise. La mécanisation énergivore est remplacée par l'accélération et la facilitation de la mise en œuvre du matériau naturel. La mise en œuvre de la terre liquide, coulée comme un béton auto-plaçant, rend beaucoup plus aisée l'association dans la masse de ce matériau à forte inertie thermique avec des matériaux isolants (Fig. 16 et Fig. 17), pour la production de parois énergétiquement et économiquement performantes pouvant répondre à la réglementation RT2005, à la démarche [®]HQE et à différents labels (Certification Habitat & Environnement, labels HPE et THPE 2005, association Effinergie, etc.).



Fig. 14 – Les bétons de ciment autonivelant sont si fluides qu'ils adoptent spontanément une surface horizontale lorsqu'ils sont versés sur le sol. Les secrets de fabrications de tels bétons (répartition granulométrique et ajout de superplastifiant) sont directement transférables au matériau terre. Photo : www.forconstructionpros.com/product/10092085/mapei-corporation-usa-ultratop



Fig. 15 – En raison de son long délai de mise en œuvre, un mur en pisé, en France, reste un matériau de luxe dont le coup moyen est de 400 €/m².



Fig. 16 – La mise en œuvre liquide permet plus facilement d'intégrer un isolant dans la masse du mur.

Fig. 17 – Ci-dessous et en bas à gauche, un panneau de roseau isolant est placé dans le coffrage avant coulage du béton d'argile.



Problématique technique et scientifique

Les techniques porteuses de construction en terre utilisent le matériau sous la forme de briques ou sous la forme monolithique. Il est possible de classer ces techniques selon l'état hydrique du matériau (Fig. 18). A l'état sec, la terre peut être découpée pour réaliser des briques découpées. Elle peut aussi être creusée pour réaliser un habitat monolithique troglodyte. A l'état humide, la terre est compactée sous forme de Blocs de Terre Comprimée (BTC) ou dans des coffrages selon la technique du pisé. A l'état plastique, la terre est moulée dans des coffrages pour produire des briques de terre moulée (couramment appelées adobes) ou pour réaliser des murs monolithiques en bauge. Cependant la terre n'est habituellement pas utilisée à l'état visqueux ou liquide pour réaliser des briques ou des ouvrages monolithiques, en raison du retrait et de la fissuration importants des argiles au séchage. L'objectif est donc de démocratiser la mise en œuvre de la terre visqueuse et liquide pour des applications monolithiques ou la production de briques.

	Etats hydriques de mise en œuvre				
	Sec	Humide	Plastique	Visqueux	Liquide
Brique	Brique découpée	BTC	Adobe	X	X
Monolithique	Troglodyte	Pisé	Bauge	X	X

Fig. 18 – Les murs porteurs en terre peuvent être monolithiques ou maçonnés. Les techniques existantes sont ici classées selon l'état hydrique du matériau pendant sa mise en œuvre. Les ouvrages monolithiques ou les briques coulés à l'état visqueux (béton vibré) ou liquide (béton autonivelant) n'existent pas.

Transformer la terre en béton d'argile autonivelant

L'objectif est de couler la terre à l'état liquide pour faciliter et accélérer la mise en œuvre, notamment pour la réalisation de dalles dans un premier temps. En raison du retrait important des argiles et de l'apparition de fissurations au séchage, il est difficile de couler la terre à l'état liquide lors de la réalisation d'ouvrages massifs tels que des dalles ou des murs. Les mélanges terre-eau sont généralement mis en œuvre à l'état plastique, ce qui rend laborieux les opérations de mélange et de mise en forme, et nécessite l'utilisation d'outils de malaxage robustes. Le praticien ajoute couramment des granulats ou des fibres (en particulier pour les mortiers et les enduits) afin de limiter le retrait des mélanges faiblement visqueux. Il est beaucoup moins courant d'utiliser des dispersants, équivalents des superplastifiants ou réducteurs d'eau des bétons de ciment autonivelants, afin de liquéfier la terre sans ajouter d'eau. De tels additifs auraient l'avantage de faciliter le travail du maçon, de gagner du temps lors de la mise en œuvre et de permettre l'utilisation d'outils de malaxage plus simples. Les dispersants peuvent être d'origine organique ou inorganique. En résumé, dans une première étape, il s'agit de transférer les principes d'élaboration des bétons fluides (autoplaçants ou autonivelants) : la liquéfaction du matériau terre sans ajouter d'eau sera obtenue d'une part grâce à une optimisation de l'empilement granulaire et d'autre part par l'utilisation de dispersants des argiles, équivalents des superplastifiants ajoutés aux bétons de ciment.



Transformer la terre en béton d'argile autoplaçant et « autodurcissant »

Dans une deuxième étape, l'objectif sera de couler la terre à l'état liquide puis de faire « coaguler » les argiles pour que la boue liquide se transforme en pâte dure qui puisse être décoffrée ou démoulée en quelques minutes. Cet objectif est complémentaire au précédent, puisque la coagulation est nécessaire pour la réalisation de murs et inutile pour la réalisation de dalles. L'idée est d'appliquer au matériau terre certaines techniques de l'industrie céramique où des barbotines sont gélifiées par des mécanismes physico-chimiques afin de pouvoir rapidement être démoulées. Les multiples procédés utilisés sont rassemblés en anglais sous la terminologie « gel casting ». Par exemple pour l'une des méthodes, appelée DCC (Direct Coagulation Casting), la mise en œuvre s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, une barbotine à taux de matière sèche élevé est coulée, en se plaçant dans des conditions de dispersion optimale (liquéfaction maximale). Puis, dans un deuxième temps, une fois que l'objet a été moulé et mis en forme, la barbotine est déstabilisée afin de provoquer la coagulation de la suspension et l'augmentation brutale de sa viscosité : la barbotine liquide se transforme en « pâte dure » et peut être décoffrée immédiatement. La méthode DCC peut être appliquée par exemple à la mise en œuvre de murs monolithiques en terre coulée. En effet, un ouvrage massif en terre confinée dans des coffrages étanches met beaucoup de temps à sécher, ce qui empêche le décoffrage rapide du mur. En d'autres termes, l'absence de « prise » empêche le décoffrage. La coagulation d'une barbotine est une sorte de « prise physique » qui permet de durcir une pâte en modifiant les interactions électrostatiques entre les particules argileuses. Cette coagulation peut être obtenue par décalage du pH ou par modification de la force ionique du milieu. La solidification du mur n'est plus due au séchage mais à la « coagulation » des argiles.

Exemples d'applications

La mise en œuvre liquide du matériau terre peut avoir de nombreuses applications à la fois pour la construction neuve et la restauration. Les bétons d'argile autonivelants peuvent par exemple être utilisés pour la réalisation de dalles ou sols en terre chauffants (les plomberies peuvent aisément être prises dans la masse de terre liquide - Fig. 19), pour une mise en œuvre très aisée, y compris en milieu urbain (appartements). Les bétons d'argile auto-plaçant et « auto-durcissant » permettent la réalisation de murs massifs en terre coulée (porteurs ou non), décoffrés en quelques heures. Des isolants peuvent être intégrés dans la masse, laissant deux surfaces apparentes lisses sans nécessité de finitions (enduits, placoplâtre, peinture, etc.). Des briques de terre crue moulées à l'état liquide, durcissantes, démoulables, stockables en quelques dizaines de minutes peuvent être également réalisées. Les installations industrielles d'adobes aux Etats-Unis nécessitent des aires de séchage très importantes lorsque plusieurs dizaines de milliers de briques sont produites chaque jour, ce qui représente généralement un coût important pour l'entreprise (Fig. 20). Pour cette raison, les briques sont séchées en étuve en Allemagne ce qui constitue un coût énergétique important. Ces bétons d'argile peuvent aussi être employés pour le rebouchage rapide de fissures sur des chantiers de restauration du patrimoine en terre crue. Ces matériaux peuvent également être utilisés comme matériaux de remplissage.



Fig. 19 – La mise en œuvre de la terre liquide peut permettre la réalisation de chapes autonivelantes pour la réalisation de planchers isolants et chauffants. Photo : <http://www.multi-chapes.com/chapes.php>



Fig. 20 – Aux Etats-Unis, cette machine, appelée pondeuse à adobes, produit des milliers de briques par jour. La principale contrainte pour les unités de production industrielle est la vaste zone de stockage des briques, qui séchent en une semaine environ, avant d'être palettisées. Photo : Christine Bastin & Jacques Evrard.

2. Couler la terre à l'état liquide

Dans de nombreuses applications technologiques des argiles, comme celles des boues de forage, des céramiques ou de la pâte à papier, des substances diverses capables de liquéfier les suspensions plastiques et visqueuses sont ajoutées aux mélanges d'argile et d'eau. Ces produits incluent des sels inorganiques, des alcalins et des molécules organiques. L'aspect le plus étonnant de ces additifs est que quelques millièmes seulement suffisent pour métamorphoser une pâte plastique et lourde en un liquide qui s'écoule facilement. Ces substances dispersent les floccs des suspensions diluées : ce sont des dispersants des argiles, appelés aussi défloculants.

Lorsqu'une petite quantité de défloculant est ajoutée à une pâte argileuse, la contrainte d'écoulement chute brutalement. Si la dose de dispersant est augmentée, la contrainte d'écoulement diminue jusqu'à ce qu'une défloculation optimale soit atteinte. Puis, si le dosage de dispersant est trop élevé, le système floccule en raison de la grande quantité d'ions sodium libérés par le dispersant. On parle alors de surdosage. Les dispersants les plus efficaces rendent les suspensions moins sensibles aux substances flocculantes. Dans ce cas, la contrainte d'écoulement des suspensions défloculées reste basse même après addition de sel, à moins que des concentrations élevées en sel soient atteintes.

Le mécanisme de défloculation implique généralement une modification de la charge de surface par adsorption du dispersant sur les argiles. En première approche, étant donné la très grande surface spécifique des argiles, la quantité de dispersant nécessaire pour modifier leurs propriétés de surface peut sembler trop grande pour une application réaliste sur un chantier. Dès lors, comment expliquer les très faibles quantités de dispersants nécessaires pour liquéfier une boue d'argile ? Il a été montré précédemment que le maximum de viscosité apparente d'un mélange argile/eau est atteint lorsqu'une structure en château de carte se forme, fruit de l'association des plaquettes selon des liaisons bord-face ou bord-bord. Liquéfier revient donc à anéantir cette structure en inhibant ces liaisons. Il suffit donc de modifier la charge des bords, qui représentent une faible proportion de surface des plaquettes d'argile, pour liquéfier le système. Les dispersants contiennent généralement un anion capable de s'adsorber sur les bords positifs et de renverser leur charge. La capacité d'adsorption des argiles pour les anions est généralement très faible, au point d'être difficilement mesurable. Ceci explique pourquoi de très petites quantités de dispersant ont un effet spectaculaire sur la viscosité apparente. Cette particularité rend l'usage des dispersants très attractif d'un point de vue économique.

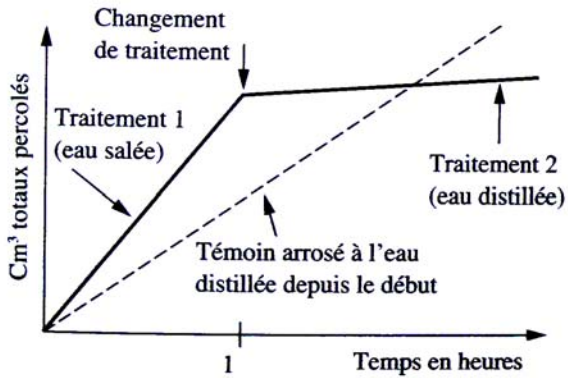


Fig. 1 – Percolation d'eau salée sur un échantillon de terre (traitement 1) suivi du remplacement de l'eau salée par de l'eau pure (traitement 2). Comparaison avec un échantillon témoin arrosé à l'eau distillée depuis le début. D'après Servan (1970).

Les défloculants des argiles peuvent agir de différentes façons :

1. En remplaçant des cations divalents par des cations monovalents
2. En éliminant des cations multivalents par précipitation ou complexation
3. En inversant la charge positive des plaquettes par augmentation du pH
4. En inversant la charge positive des plaquettes par adsorption d'anions
5. En inversant la charge négative des faces par précipitation et recouvrement par un colloïde positif
6. Par adsorption d'une molécule organique dont les chaînes provoquent une répulsion stérique

Les défloculants les plus efficaces agissent en combinant plusieurs de ces mécanismes à la fois.

2.1. Salinité et acidité

Bains d'eau salée et d'eau pure

Servan (1970) a réalisé l'expérience simple et spectaculaire suivante (Fig. 1). Une eau salée percole à travers un échantillon de terre argileuse placée dans un tube ouvert aux deux bouts. La quantité d'eau qui filtre est constante par unité de temps. La même expérience est reproduite dans un tube témoin avec de l'eau pure. La perméabilité de l'échantillon de terre est plus forte avec de l'eau salée qu'avec de l'eau pure. Puis, au bout d'une heure, l'eau salée est remplacée par de l'eau distillée. L'échantillon s'imperméabilise aussitôt et l'eau ne passe pratiquement plus : l'échantillon de terre devient moins perméable que l'échantillon témoin resté en contact avec de l'eau pure depuis le début. Cette expérience illustre le principe de dispersion des argiles par bains successifs d'eau salée et d'eau pure. Au contact de l'eau salée, les argiles sont floculées dans un premier temps, en raison de la compression des couches diffuses qui réduit la répulsion osmotique et laisse place aux interactions attractives de Van der Waals. Cependant, simultanément, les cations multivalents (Ca^{2+} par exemple) adsorbés sur les surfaces sont échangés par des ions sodium dont le pouvoir floculant est plus faible. Ces ions multivalents sont évacués par percolation. Lorsque l'eau salée est remplacée par l'eau pure, l'argile sodique obtenue est dispersée. Elle présente une porosité plus faible que l'argile floculée, ce qui explique pourquoi l'échantillon s'imperméabilise. Il est donc possible de disperser les argiles en plaçant la terre dans plusieurs bains successifs d'eau salée et d'eau pure. Cela permet d'éliminer les cations floculants naturellement présents dans le sol¹ et de les remplacer par le sodium. Cette technique demande cependant beaucoup de temps et semble peu adaptée aux conditions de chantier. Elle est fréquemment utilisée en laboratoire pour préparer des argiles « homoioniques » où seuls des cations sodium et des anions chlorures sont présents dans la double couche. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas d'annuler les liaisons bord-face à pH acide, lorsque les bords des plaquettes sont chargés positivement.

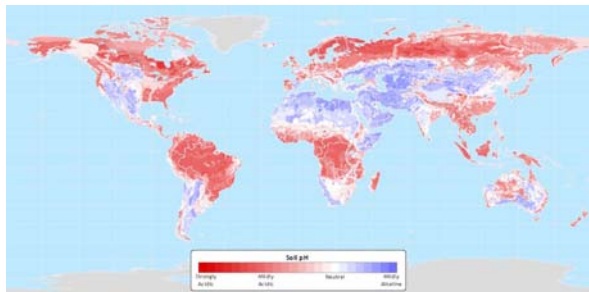


Fig. 2 – pH naturel des sols. En rouge : pH acide. En blanc : pH neutre. En bleu : pH légèrement basique. Les sols sont généralement légèrement acide, à part dans les zones désertiques où les alcalins (Na+, K+) ne sont pas évacués par lessivage de la pluie conduisant à la formation de sols salés légèrement basique. D'après Atlas of biosphere, www.sage.wisc.edu/atlas/maps/soilph/atl_soilph.jpg.

Modifier le pH

Le pH des sols naturels peut varier de 4 à 9 (Fig. 2), mais il est le plus souvent légèrement acide et compris entre pH 5 et pH 7. Les sols sont naturellement acidifiés en raison du CO_2 présent dans l'atmosphère et dans l'eau de pluie, auquel s'ajoute celui de la respiration des plantes. Cette légère acidité conduit les bords des plaquettes d'argile à porter une charge positive. A l'état naturel, les argiles sont donc généralement agrégées. Une technique pour disperser ces agrégats consiste à augmenter le pH par ajout d'une



Fig. 3 – Avec seulement 0,1% d'hydroxyde de sodium, cette terre naturelle de Bretagne se liquéfie totalement en passant de pH 5 à pH 7.

¹ En raison de la plus grande affinité des ions multivalents pour les surfaces argileuses, les ions monovalents tels que le sodium sont habituellement évacués du sol par lessivage et les ions divalents tels que le calcium constituent l'essentiel des cations naturellement présents dans la double couche des argiles du sol.

base (sode caustique ou ammoniac par exemple) afin d'inverser la charge des bords (Fig. 3).

Cette technique permet d'éviter l'hétérocoagulation de plaquettes d'argiles par liaisons des bords positifs et des faces attractives. Toutefois, des plaquettes intégralement chargées négativement peuvent homocoaguler si la concentration en sel est importante où si des cations multivalents floculants sont présents dans la solution. Une terre naturellement salée, comme celles que l'on trouve dans les régions désertiques chaudes et arides, ne peut être liquéfiée par ajout de base : le comportement inverse peut même être observé (Fig. 4). La dispersion des argiles par ajout d'une base est donc incompatible avec une stabilisation à la chaux (Fig. 5) ou au ciment (Fig. 6) : les ions Ca^{2+} libérés par la chaux et le ciment dans la solution aqueuse provoquent l'homocoagulation des argiles.

Si la teneur en oxydes de fer est importante, l'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH est considérablement différente de celle d'une argile pure (Fig. 7). Les très petites particules d'oxydes de fer recouvrent généralement les plaquettes d'argiles. Les hétéroagrégats ainsi formés présentent les propriétés de surface de l'oxyde. Ainsi la viscosité apparente de la terre rouge du Royans augmente lorsque son pH est augmenté par ajout d'une base, car le pH obtenu est proche du PCN de l'oxyde. Inversement, cette terre se liquéfie lorsqu'un acide est ajouté, car les hétéroagrégats sont alors chargés positivement et se repoussent.

Action combinée du pH et de l'échange d'ions

L'élimination des ions floculants, par bains successifs dans l'eau salée et dans l'eau pure, et le décalage du pH, par ajout d'une base, sont deux techniques qui peuvent être combinées pour obtenir un effet liquéfiant encore plus important. Le décalage du pH permet de transformer les charges positives en charges négatives, et l'élimination préalable des ions multivalents permet d'augmenter les forces répulsives entre surfaces chargées négativement. D'autres dispersants, plus efficaces, permettent d'obtenir ces deux effets à la fois.

2.2. Anions multivalents complexants

Parmi ces dispersants, certains sels inorganiques de sodium permettent simultanément d'inverser la charge des bords et d'annuler l'effet floculant des cations multivalents grâce à la présence d'anions multivalents : carbonate (CO_3^{2-}), silicate (SiO_4^{4-}), phosphate, etc.

Adsorption d'anions multivalents et inversion de la charge positive des bords

Les anions peuvent être adsorbés sur les sites positifs des bords des plaquettes par attraction électrostatique ou par remplacement des hydroxyles OH^- de surface (Fig. 8). Lorsque des anions multivalents sont adsorbés par une charge positive ou remplacent un groupe OH^- , la densité de charge négative augmente. Cette dernière est d'autant plus grande que la valence de l'anion est élevée : une charge négative de l'anion neutralise une charge positive des bords, tandis que les valences négatives supplémentaires qui ne sont pas satisfaites augmentent la charge négative. Ainsi l'anion diphosphate tétravalent $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (Fig. 10) est plus efficace que l'anion phosphate trivalent PO_4^{3-} (Fig. 9) pour augmenter la charge négative des bords des plaquettes. Les phosphates les plus efficaces pour disperser les argiles sont l'anion pentavalent $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (triphosphate de sodium - Fig. 11) et l'anion hexavalent $(\text{PO}_3)_6^{6-}$ (hexamétaphosphate de sodium - Fig. 12) (Romagnoli et Andreola, 2007). L'adsorption d'anions multivalents diminue la viscosité apparente des suspensions concentrées et augmente la stabilité des suspensions diluées.



Fig. 4 – Comparaison de l'effet du pH sur la viscosité d'une boue d'argile sans sel (3 images du haut) et avec sel (3 images du bas). pH de gauche à droite : 5, 7 et 10. Sans sel, la viscosité diminue lorsque le pH augmente de 5 à 10. Avec sel, les écarts de viscosité sont plus faibles, mais la tendance opposée est observée. Le sel est un inverseur de tendance : il réduit les interactions répulsives entre surfaces de même charge et réduit les interactions attractives entre surfaces de charges opposées.



Fig. 5 – Un lait de chaux ajouté à une boue d'argile, préalablement dispersée par ajout de soude caustique, provoque la coagulation des argiles.



Fig. 6 – Pour les mêmes raisons, une petite quantité de ciment provoque la coagulation de l'argile d'une terre naturelle de Bretagne, préalablement dispersée par ajout de soude caustique. La stabilisation à la chaux ou au ciment est donc incompatible avec la liquéfaction par ajout d'une base.



Fig. 7 – Haut : l'argile de la terre à pisé du Dauphiné coagule par ajout d'acide (à gauche) et se liquéfie par ajout d'une base (à droite). Bas : une terre rouge riche en oxydes de fer adopte un comportement parfaitement opposé : l'ajout d'acide (à gauche) liquéfie la terre, l'ajout de base (à droite) provoque une coagulation.

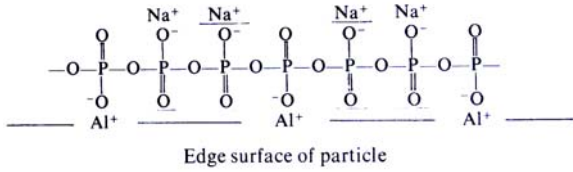


Fig. 8 – Représentation schématique de la fixation d'un anion multivalent polyphosphate sur le bord d'une plaquette d'argile. Une partie des charges négatives de la molécule neutralise la charge positive de l'aluminium, tandis que les groupes négatifs libres de la molécule augmentent la charge négative du bord. D'après Van Olphen (1963).

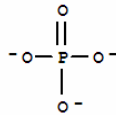


Fig. 9 – Anion trivalent phosphate (PO_4^{3-}), appelé aussi orthophosphate.

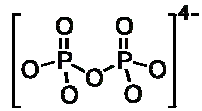


Fig. 10 – Anion tétravalent diphosphate ($P_2O_7^{4-}$).

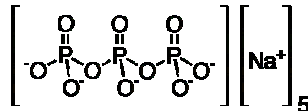


Fig. 11 – Anion pentavalent triphosphate ($P_3O_{10}^{5-}$), appelé aussi tripolyphosphate.

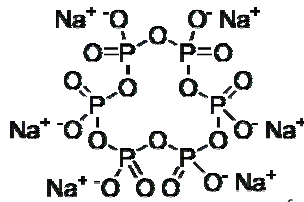


Fig. 12 – Anion cyclique hexavalent hexamétaphosphate ($P_6O_{18}^{6-}$).

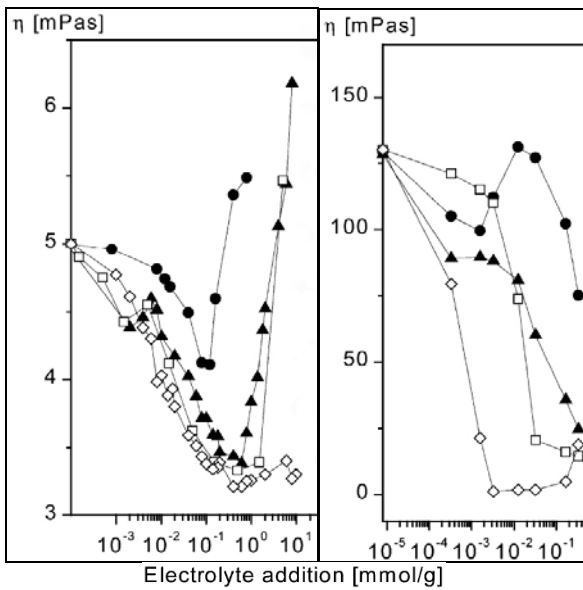


Fig. 13 – Viscosité apparente à une vitesse d'écoulement de 120 s^{-1} d'une suspension de montmorillonite sodique 2% w/v (à gauche) et d'une suspension de kaolin 50% w/v (à droite) en présence de $Na_4P_2O_7$ (\diamond), Na_2HPO_4 (\square), NaH_2PO_4 (\blacktriangle), H_3PO_4 (\bullet). Globalement, la présence de protons H^+ neutralise l'effet dispersant des anions phosphates. D'après Penner et Lagaly (2001).

La densité de charge négative élevée des bords des plaquettes après adsorption de l'anion tétravalent diphosphate empêche la coagulation des argiles, même pour des concentrations élevées de diphosphate de sodium (Penner et Lagaly, 2001). L'aptitude exceptionnelle du diphosphate de sodium à liquéfier les boues de kaolinite est évidente sur la Fig. 13. Les suspensions de montmorillonite coagulent en présence de fortes concentrations d'orthophosphates trivalents PO_4^{3-} , mais pas en présence de diphosphates tétravalents (Fig. 13). Les suspensions de kaolinites sont liquéfiées à la fois par les ortho- et diphosphates, même pour des concentrations élevées. L'effet dispersant de l'anion peut être affaibli par la présence de protons H^+ (Penner et Lagaly, 2001). Les anions hexametaphosphates sont directement chimisorbés aux aluminiums des bords des plaquettes. Selon Castellini et al. (2005), cet anion cyclique ne se déroule pas sur les bords selon une conformation linéaire et trois modes d'adsorption sont possibles : à plat contre la surface, perpendiculaire lié par une arête, perpendiculaire lié par un angle (Fig. 14).

Les silicates de sodium liquides, communément surnommés *verres liquides*, fluidifient également les suspensions argileuses, mais de manière moins efficace que les anions multivalents phosphates. L'anion silicate s'adsorbe sur les bords positifs et renverse la charge (Rand et al., 1988). Selon Ma (2011), pour un pH variant de 5 à 10,5, une défloculation significative de particules de kaolinite est seulement observée à pH 7. D'autre part en présence de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , les silicates ne peuvent disperser efficacement les particules de kaolinite. Les silicates de sodium sont des produits alcalins qui augmentent le pH. Les silicates du commerce présentent différents ratios Na_2O/SiO_2 , et ceux qui sont couramment utilisés dans l'industrie ont un ratio compris entre 1/1 et 1/2. Dans la fabrication de la porcelaine, les silicates de sodium sont généralement associés avec du carbonate de sodium.

Complexation et précipitation des cations multivalents flocculants

Il existe deux raisons pour lesquelles les anions s'adsorbent sur les bords des plaquettes d'argile. Premièrement, ils sont attirés par la charge positive. Deuxièmement, les anions les plus efficaces pour défloculer ont en commun une réactivité spécifique pour les cations multivalents, l'aluminium en particulier, avec lesquels ils forment des complexes solubles ou des sels insolubles. Ces anions sont donc chimisorbés sur les bords en se fixant directement sur le cation aluminium exposé à la surface (l'anion remplace alors un groupe hydroxyle de surface).

Ces mécanismes de complexation de surface ne sont pas si éloignés de la complexation des mêmes cations multivalents présents dans la solution. Le pouvoir flocculant d'un cation en solution est déterminé par son « activité », plutôt que par sa concentration (Van Olphen, 1963). Dans la théorie des solutions de Debye-Hückel, on considère qu'au voisinage d'un cation se trouve une plus grande concentration d'anions par rapport à la concentration moyenne de la solution, un peu à la manière de la couche diffuse de contre-ions qui entoure une particule colloïdale. Cette atmosphère d'anions réduit le pouvoir flocculant du cation. La théorie prévoit que la concentration active ou « activité » du cation est plus faible que sa concentration, et ce d'autant plus que la valence des anions qui l'entourent est élevée. Certains anions présentent, en plus d'une valence élevée, une géométrie spécifique qui leur permet d'« entourer » le cation et de neutraliser beaucoup plus efficacement sa charge. Les anions sont alors appelés *ligands* (du latin *ligare* = lier). Ces ligands forment avec le cation un *complexe*. Ainsi, les mêmes anions chimisorbés sur les bords des plaquettes sont simultanément capables de se fixer sur les cations flocculants présents dans la solution. L'effet défloculant de ces anions est double, ce qui explique leur efficacité (Fig. 15). L'hexamétaphosphate de sodium est par exemple connu pour son efficacité à « éliminer » le calcium Ca^{2+} de l'eau. Le Calgon, dont la formule d'origine est celle de l'hexamétaphosphate de sodium, est une contraction de l'expression « calcium gone » : il permet ainsi d'éviter la formation de tartre et de dépôt calcaire dans les

machines à laver. Kura et Ohashi (1974) ont montré que l'hexamétaphosphate forme un complexe puissant avec le calcium (Fig. 16). Parce qu'il séquestre les cations métalliques, l'hexamétaphosphate est aussi capable de partiellement dissoudre les argiles et autres colloïdes minéraux du sol (Andreola et al., 2004).

Les réactions de complexation de surface par les anions ayant lieu sur les bords « de type oxyde » des argiles, elles peuvent être appréhender dans le cadre plus large de l'adsorption d'anions sur les oxydes (Jolivet et al., 1994). L'adsorption spécifique d'anions est une réaction de complexation de surface et, de façon générale, les anions s'adsorbent d'autant plus efficacement que leur pouvoir complexant en solution est grand (Kummert et Stumm, 1980 ; Schindler et al., 1976). Ce pouvoir dépend fortement de la géométrie de l'anion. Par exemple, l'EDTA est une molécule qui possède 6 sites de coordination pouvant se lier et s'enrouler autour d'un cation métallique, à la manière d'une main munie de plusieurs doigts saisissant un objet (Fig. 17). Le complexe formé est si stable que cette molécule est capable de dissoudre les oxydes métalliques. Ces ligands, qui possèdent plusieurs sites de fixation, sont dits *polydentates* (= plusieurs dents). On dit aussi que ce sont des substances *chélatantes*, du latin *chela* qui signifie *pince*. Toutes ces molécules chélatantes sont sans doute des défloculants efficaces des argiles. Il existe un grand nombre d'acides organiques complexants, capables à la fois de se lier sur les bords des argiles et sur les cations flocculants en solution, et qui par conséquent ont des propriétés dispersantes. On peut citer par exemple l'anion lactate (présent dans le lait, le vin, les muscles, les fruits et légumes), l'anion tartrate (présent dans le vin), l'anion citrate (présent dans le jus de citron), l'anion tannate (présent dans le tannin de nombreux végétaux - Hagerman, 2011), l'anion oxalate (présent dans les racines de nombreuses plantes), l'anion benzoate (présent dans certains fruits), etc. (Fig. 18 et Fig. 19). Leur efficacité dépend à la fois de leur valence et de leur géométrie. Les tannins sont en particulier très utilisés pour défloculer les boues de forage dans l'industrie du pétrole (Van Olphen, 1977). Le tannin le plus utilisé est celui d'un arbre très dur, en raison précisément de sa grande teneur en tannin, appelé en espagnol *quebracho*. Son tannin lui confère une spectaculaire couleur rouge (Fig. 20). Les boues de forage obtenues sont colorées de la même façon et sont surnommées *red mud* en anglais. Les tannins représentent une famille de molécules extrêmement variées, constituées de l'association de plusieurs phénols ou polyphénols, associés à d'autres unités comme le glucose par exemple (Fig. 21). Selon Van Olphen (1977), seuls les tannins possédant des groupes phénolates trivalents dispersent les argiles, tandis que les groupes mono- et divalents sont inactifs. Parmi les trivalents, certains sont inactifs, en fonction de la position des hydroxyles sur le cycle phénol, ce qui met en évidence l'importance de la géométrie de la molécule. Comme les groupes hydroxylés de surface des oxydes, les groupes fonctionnels de toutes ces molécules complexantes (les « dents ») peuvent être protonés ou déprotonés en fonction du pH : leur efficacité dépend donc des conditions chimiques du milieu. Pour créer une charge négative sur les bords des argiles, le pH doit être suffisant pour que les groupes fonctionnels libres des anions adsorbés soient déprotonés et portent eux-mêmes une charge négative.

Les cations multivalents complexés par l'anion sont donc échangés par les ions sodiums monovalents apportés par le dispersant, ce qui permet de produire une argile sodique. Un autre mécanisme d'échange se produit lorsque l'anion du dispersant réagit chimiquement avec les cations flocculants pour former des particules solides. Par exemple, l'anion carbonate CO_3^{2-} réagit avec les calciums Ca^{2+} adsorbés sur les argiles pour former du carbonate de calcium (Bergaya et al., 2006). Ce principe est la base de l'activation sodique des argiles par ajout de carbonate de sodium, largement utilisé dans l'industrie pour transformer une smectite calcique en smectite sodique. Cependant, le carbonate de calcium étant légèrement soluble, les ions calciums ne sont pas totalement éliminés de la solution et le degré de dispersion n'est pas optimal.

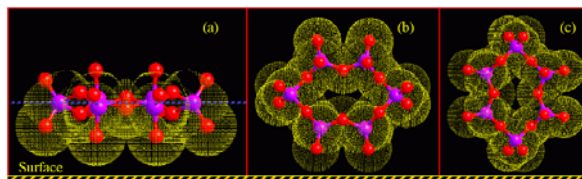


Fig. 14 - Différents mode d'adsorption possible de l'anion hexamétaphosphate sur les bords des plaquettes d'argile : à plat (a), perpendiculaire lié par une arête (b), perpendiculaire lié par un angle (c). D'après Castellini et al. (2005).



Fig. 15 - La boue d'argile de la Fig. 5, préalablement dispersée par ajout de soude caustique, puis refloculée par ajout de lait de chaux, est à nouveau dispersée par ajout d'hexamétaphosphate de sodium. Une partie des anions hexamétaphosphate complexent l'ion calcium présent en solution tandis que l'autre partie se fixe chimiquement sur les bords, augmentant davantage la charge négative des bords.

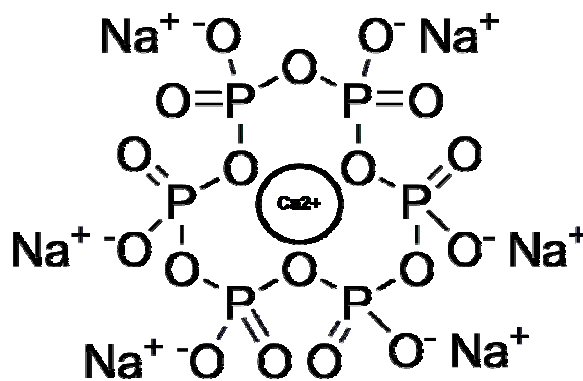


Fig. 16 - L'anion cyclique hexamétaphosphate séquestre le cation calcium Ca^{2+} présent dans la solution. Ils forment un complexe dans lequel le calcium est entouré par une « cage » d'hexamétaphosphate.

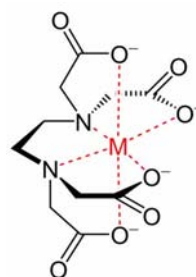


Fig. 17 - La molécule d'EDTA possède 6 sites de coordination : 2 amines et 4 carboxylates. Elle forme des complexes très stables avec les cations métalliques (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.) selon une géométrie octaédrique. <http://en.wikipedia.org/wiki/EDTA>

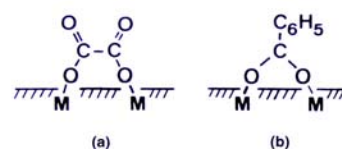


Fig. 18 - Schéma de coordination (a) de l'oxalate et (b) du benzoate sur la surface d'oxydes ou d'hydroxydes. D'après Jolivet et al. (1994).

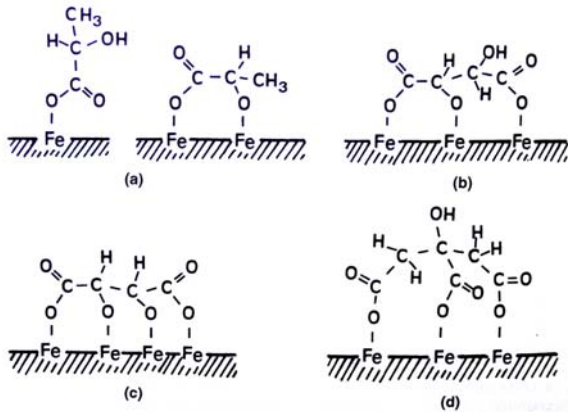


Fig. 19 – Schéma de coordination (a) du lactate, (b) du 1-tartrate, (c) du mésotartrate et (d) du citrate sur la surface d'oxydes ou d'hydroxydes. D'après Jolivet et al. (1994).



Fig. 20 – Le quebracho est un arbre d'Amérique du Sud dont la teneur en tannin est telle que son bois est extrêmement dur et de couleur rouge vif. Photo : http://en.wikipedia.org/wiki/Quebracho_%28tree%29

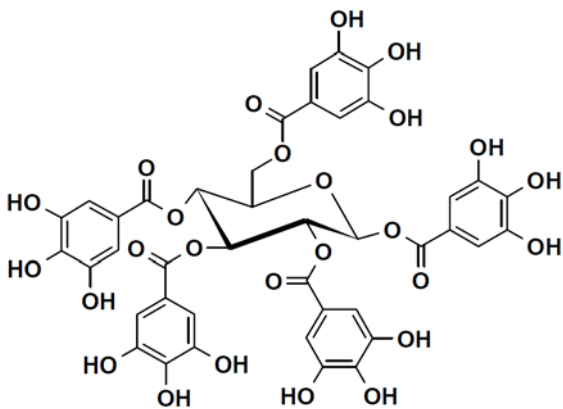


Fig. 21 – Les tannins sont une famille de molécules très diverses résultant de l'association de plusieurs phénols ou polyphénols, attachés à d'autres unités, comme le glucose. Le tannin représenté ici est un gallotannin, différent du tannin du quebracho. Les nombreux groupes -OH peuvent s'hydrolyser en groupes -O⁻, constituant alors autant de « dents » permettant de complexer les atomes métalliques en solution ou à la surface des oxydes. D'après Hagerman (2011).

2.3. Répulsion électrostatique

De la même manière que de petits anions complexants dispersent les argiles en inversant la charge des bords, de plus grandes molécules négatives peuvent s'adsorber sur les bords et défloculer les argiles. Pour ces dernières, un autre mécanisme permet de disperser d'avantage les particules, car les chaînes carbonées de ces molécules non adsorbées créent un phénomène de répulsion stérique qui empêche les colloïdes de s'approcher à de courtes distances, inhibant ainsi les forces de Van der Waals. La création d'une charge négative combinée à la répulsion stérique est appelée répulsion électrostatique. Deux grandes familles de molécules sont capables de défloculer les argiles et les oxydes métalliques de cette façon : les polyélectrolytes anioniques et les molécules peignes.

Polyélectrolytes anioniques

Il existe de nombreuses macromolécules qui portent des groupes fonctionnels négatifs lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau. Ces polyélectrolytes anioniques peuvent par exemple contenir des groupes carboxylates (-COO⁻) ou des groupes phénolates (-C₆H₅O⁻), qui, un peu à la manière des groupes oxygénés de surface des oxydes, se protonent lorsque le pH est suffisamment bas, entraînant alors la neutralisation de la charge. Les solutions de ces macromolécules ont donc certains points communs avec les dispersions colloïdales. En raison de leur très grande capacité d'adsorption d'eau (Fig. 22), elles furent appelées pendant un temps *colloïdes hydrophiles*, par opposition aux argiles, oxydes et autres particules solides dispersées dans l'eau qualifiés alors de *colloïdes hydrophobes*². Comme les particules solides d'oxydes ou d'argiles, les polyélectrolytes possèdent par exemple une charge de surface, à l'origine d'une atmosphère de contre-ions qui s'étend dans la solution aqueuse dans laquelle elles sont immergées et dont la charge nette est égale à celle de la molécule (Van Olphen, 1977). Il existe cependant une différence fondamentale entre les colloïdes minéraux et les polyélectrolytes : ces derniers peuvent changer de forme. Ils sont constitués de chaînes flexibles qui peuvent prendre des géométries très différentes en fonction des conditions chimiques du milieu. La notion d'interaction de surface ne s'envisage plus seulement entre deux particules distinctes mais aussi au sein d'une même « particule », puisque les groupes fonctionnels d'une macromolécule peuvent interagir entre eux et déformer le polymère, lorsque l'acidité ou la salinité varient par exemple. La répulsion mutuelle entre des groupes de même charge, qui entraîne le déploiement de la macromolécule, est analogue à la répulsion mutuelle des couches diffuses de contre-ions entre particules colloïdales (Van Olphen, 1977). Lorsque les polyélectrolytes prennent cette conformation, elles forment, mélangées à l'eau, des solutions très visqueuses. Cette forte viscosité entre chaînes et macromolécules qui se repoussent est due à l'effet électrovisqueux, phénomène qui est aussi à l'origine des gels répulsifs décrits par (Abend et Lagaly, 2000) pour les montmorillonites sodiques (cf p^oX). L'ajout de sel comprime la couche diffuse de contre-ions et réduit les interactions répulsives. Les chaînes se recroquevillent alors sur elles-mêmes et la macromolécule prend la forme d'une pelote : la viscosité chute. Il existe donc des analogies entre les solutions de polyélectrolytes et les suspensions colloïdales. Le mélange de polyélectrolytes négatifs et de particules solides chargées positivement peut être vu comme un cas particulier d'hétérocoagulation, où les macromolécules jouent le rôle de petites « particules » recouvrant la surface des plus grandes. En recouvrant les bords positifs des argiles, ils peuvent jouer le rôle de défloculant, par l'action conjointe d'une répulsion électrique et d'une répulsion stérique. Mais il faut garder à l'esprit que dans ces systèmes mixtes hétérocoagulés, la défloculation n'est pas le cas général, comme cela est très bien illustré par les mélanges illites-oxydes présentés précédemment.

² Ce terme est peu approprié car les argiles et les oxydes sont hydrophiles, à tel point qu'une couche compacte de molécules d'eau (la couche de Stern) s'adsorbe à leur surface. Le mot hydrophobe employé ici exprime simplement l'idée que les suspensions d'argiles ou d'oxydes absorbent moins d'eau et forment plus difficilement des mélanges stables, tels que des gels par exemple.

Certaines molécules négatives de très grandes tailles sont d'ailleurs utilisées pour flocculer les argiles. La question est donc complexe, et sera abordée plus en profondeur dans la thèse de Laetitia Fontaine, complémentaire à celle-ci.

Polyacrylates et polyméthacrylates

Les polyacrylates (Fig. 23) et polyméthacrylates (Fig. 24) de sodium ou d'ammonium sont une classe de polyélectrolytes anioniques très connus pour leur immense capacité de gonflement dans l'eau (Fig. 22), mise à profit dans les couches culottes par exemple. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie céramique pour défloculer les suspensions d'oxydes métalliques ou d'argiles. Par un étrange paradoxe, ces mêmes molécules permettent de former des mélanges très visqueux lorsqu'elles sont utilisées seules avec de l'eau, tandis qu'elles fluidifient les suspensions colloïdales de certaines particules minérales solides. Les dispersants de la marque DARVAN (DARVAN technical data³) sont pour la plupart des sels de ce type. Les polyacrylates portent des groupes négatifs carboxylates et les polyméthacrylates des groupes négatifs méthylcarboxylates. Le DARVAN 7, polyméthacrylate de sodium de haut poids moléculaire (entre 10 000 et 16 000 g/mol), et le DARVAN 811, polyacrylate de sodium de faible poids moléculaires (3500 g/mol), sont plus particulièrement indiqués pour défloculer les suspensions de kaolinite. Le DARVAN C, comme le DARVAN 7, est un polyméthacrylate de haut poids moléculaire (entre 10 000 et 16 000 g/mol). La seule différence entre les deux est que le premier, indiqué pour les suspensions d'oxydes métalliques, est un sel d'ammonium (NH₄⁺) alors que le deuxième, indiqué pour les argiles, est un sel de sodium (Na⁺). Cette subtile différence est à mettre en relation avec le fait que les gros cations, tels que NH₄⁺, pénètrent plus facilement dans la couche de Stern des argiles, tandis que les petits cations (Na⁺) pénètrent plus facilement dans la couche de Stern des oxydes (cf. p^oX). Selon Romagnoli et Andreola (2007), les polyacrylates, sous la forme de sels de sodium ou d'ammonium, sont des défloculants très efficaces des argiles dont les groupes anioniques s'adsorbent sur les bords, provoquant ainsi une répulsion électrosterique. Cependant, en présence d'ions calcium divalents, l'effet dispersant est diminué (Stenius et al., 1990).

Les polyélectrolytes anioniques s'adsorbant sur les bords des plaquettes d'argile, il est intéressant d'appréhender les mécanismes de défloculation dans le cas de particules « modèles » de type oxyde. Ong et al. (2008) ont étudié l'influence de l'adsorption de polyacrylates à la surface de particules d'oxydes d'aluminium (α-Al₂O₃). Plus la quantité de polyacrylate de sodium (PAANA) augmente, plus le potentiel zêta évolue vers des valeurs négatives et plus le Point Isoélectrique est décalé vers de bas pH (Fig. 25-haut). Pour de faibles teneurs en polyacrylates, le recouvrement de la surface par les macromolécules est partiel, et le PIE indique un équilibre entre les surfaces positives de l'oxyde non recouvertes et les surfaces négatives recouvertes. Lorsque la surface est totalement recouverte, le PIE se rapproche de celui de la molécule seule, correspondant à la protonation des groupes carboxylates (pH 2). Pour la plus forte concentration (0,4 % dwd PAANA), l'intensité du potentiel zêta est supérieure à 70 mV à partir de pH 6 : cette valeur très élevée implique une forte répulsion entre les particules. A cette concentration, la charge du polyélectrolyte adsorbé est plus que suffisante pour neutraliser les surfaces positives. Certaines parties de la chaîne ne sont pas adsorbées et forment des boucles portant des charges négatives en excès responsables d'un très fort potentiel zêta. Quelque soit la teneur en PAANA, la contrainte d'écoulement maximum correspond au PIE (Fig. 25-bas). D'autre part, ce maximum est de plus en plus bas au fur et à mesure que la teneur en PAANA augmente. Le polyélectrolyte adsorbé forme une couche stérique, dont l'épaisseur et l'efficacité augmentent avec la concentration en électrolyte. La distance minimum de séparation entre particules augmente, les forces de Van der Waals diminuent et, avec elles, la contrainte d'écoulement.



Fig. 22 – Une goutte d'eau est déposée sur un minuscule échantillon de polyacrylate de sodium en poudre. Instantanément, la poudre gonfle au sein de la goutte, au point finalement de dépasser ses frontières. Images tirées de la vidéo : www.youtube.com/watch?v=pxlJdzjzQes

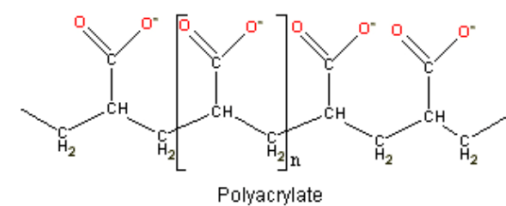


Fig. 23 – Anion polyacrylate, www.lsbu.ac.uk/water/cell.html

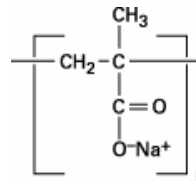


Fig. 24 – Polyméthacrylate de sodium, www.techniques-ingenieur.fr/res/media/docbase/image/9001810-web/9001810-web.gif

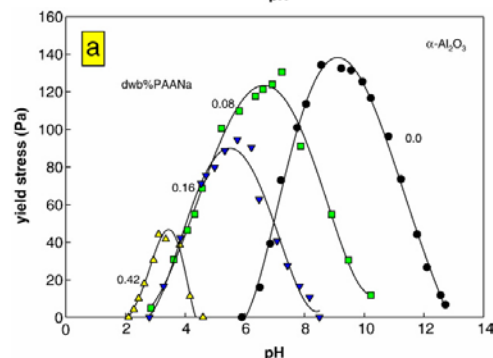
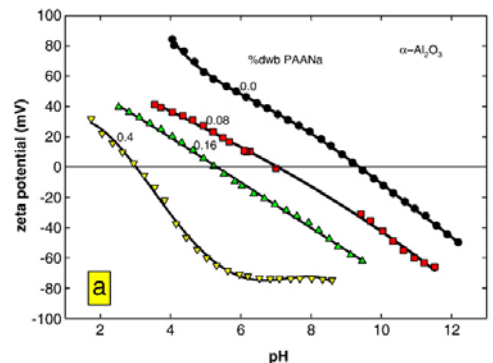


Fig. 25 – Influence de la concentration en polyacrylates de sodium sur le potentiel zêta (haut) et la contrainte d'écoulement (bas) de suspensions d'alumine. D'après Ong et al. (2008).

³ www.rtvanderbilt.com/DARVAN_Dispersing_Agents_TDS_Web.pdf

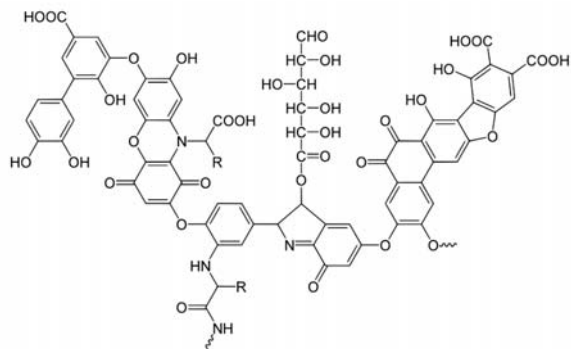


Fig. 26 – Les acides humiques sont des mélanges hétérogènes de groupes fonctionnels différents : amines, sucres, carboxylates, phénols, etc. D'après Stevenson (1994).



Fig. 27 – Cette rivière, près de Ingleton en Angleterre, doit sa couleur ocre jaune à sa teneur élevée en acides fulviques. Photo : www.pentaxforums.com/forums/monthly-photo-contests/116692-peat-water.html

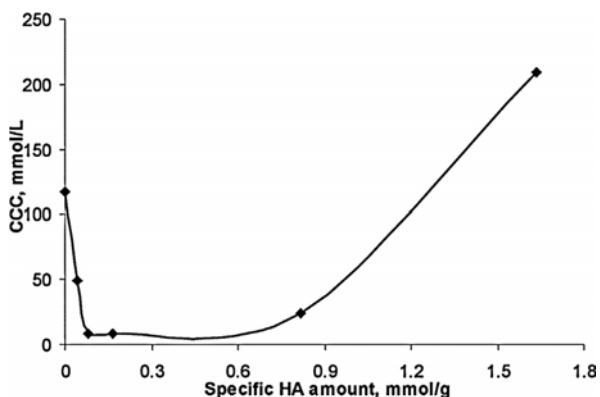


Fig. 28 – Concentration critique de coagulation de particules de magnétites en présence d'un électrolyte indifférent (NaCl) en fonction de la teneur en acide humique. D'après Illés et Tombácz (2006).

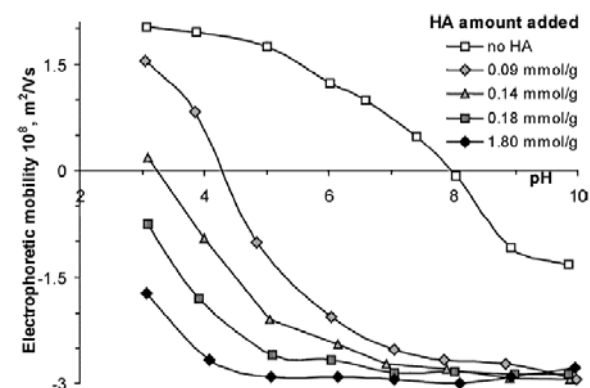


Fig. 29 – Mobilités électrophorétiques de particules de magnétites en fonction du pH pour différentes concentrations en acides humiques. D'après Illés et Tombácz (2006).

Humus

Les systèmes naturels aqueux contiennent non seulement des colloïdes minéraux en suspension, comme par exemple les argiles et les oxydes, mais aussi de la matière organique en solution, par exemple les acides humiques et fulviques contenus dans l'humus (Stevenson, 1994). La fraction soluble de la matière organique naturelle est un mélange hétérogène des principaux produits résultant de différents mécanismes de dégradation, microbiens pour la plupart. Les acides fulviques et les acides humiques sont les constituants principaux des substances humiques solubles et sont respectivement de petites et de larges molécules organiques riches en groupes fonctionnels acides. Leur formule chimique est extrêmement complexe (Fig. 26) car leurs molécules sont des mélanges hétérogènes de monomères différents, tels que des sucres, des groupes phénols ou des groupes carboxyliques. Ces groupes, chargés négativement sur une plage étendue de pH, peuvent complexer les métaux en solution ou s'associer aux sites de surface réactifs (sites hydroxylés des charges variables) des argiles et des oxydes. Il est donc possible de lixivier une boue d'argile en ajoutant l'un ou l'autre de ces deux constituants de l'humus naturellement présents dans la terre végétale. Les acides fulviques se reconnaissent à leur couleur ocre jaune et orangée (Fig. 27) tandis que les acides humiques sont beaucoup plus sombres, marrons foncés ou noirs.

Acide humique et oxydes de fer

Illés et Tombácz (2006) ont étudié l'interaction entre un acide humique et un oxyde de fer appelé magnétite. La magnétite présente des propriétés de surfaces proches des autres oxydes de fer ferrique présents dans les sols, avec un Point de Charge Nulle situé entre pH 7 et pH 9 en particulier. A pH 4, la macromolécule est chargée négativement tandis que l'oxyde porte une charge positive. Leurs mélanges peuvent donc être vus comme des systèmes hétérocoagulés de particules de grandes tailles (les oxydes) recouvertes par des « particules » de petites tailles (les humates). Une très faible teneur en substances humiques entraîne la coagulation des oxydes de fer, tandis que de plus grandes quantités redispersent la suspension (Fig. 28). En l'absence d'acides humiques, les surfaces des oxydes sont totalement positives et les particules se repoussent. Une faible teneur en acides humiques conduit au recouvrement partiel des charges positives : des surfaces négatives coexistent avec des surfaces positives et les particules s'attirent. Au-delà d'une certaine quantité d'acide humique, la totalité des surfaces sont recouvertes par le polyélectrolyte négatif et les particules se repoussent à nouveau. Ce comportement général est le même que celui des systèmes mixtes composés de particules positives et négatives décrits dans la partie 3, chapitre 3. Interactions entre colloïdes, 3.3. Interactions argile-oxyde (cf. Fig. 46 p.177). Les acides humiques ajoutent à la répulsion électrostatique liée à l'inversion de la charge un effet supplémentaire de répulsion stérique, lié à la présence de chaînes moléculaires à l'interface qui inhibent l'approche des particules à de courtes distances pour des raisons de nature entropique. La Fig. 29 montre l'effet de quantités croissantes d'acide humique sur la mobilité électrophorétique de particules de magnétite à différents pH. La charge négative de surface augmente sur toute la plage de pH et le Point Isoélectrique se décale vers les pH acides au fur et à mesure que la teneur en acide humique augmente. La Fig. 30 montre la taille des agrégats pour une faible concentration en sel (0.002 mol/L de NaCl) de différents mélanges de magnétite et d'acide humique en fonction du pH. Pour la magnétite seule, les plus gros agrégats se forment au PCN. Puis des agrégats plus gros se forment à des pH inférieurs au fur et à mesure que la teneur en acide humique augmente. Un optimum est atteint pour 0.14 mmol/g d'acide humique à pH 5 : le mécanisme d'hétérocoagulation entre surfaces positives et surfaces négatives est optimal. Au-delà, les agrégats sont de plus en plus petits et un état parfaitement dispersé, quelque soit le pH, est atteint à partir de 0.90 mmol/g, lorsque la surface est entièrement recouverte de charges négatives. Au-delà, la stabilité des suspensions redevient supérieure à celle des suspensions positives de magnétite seule (Fig.

28). La Fig. 31 montre une suspension acide (pH 4) de magnétite seule qui sédimente à partir de 100 mmol/L de NaCl. La même suspension est redispersée à partir de 1.667 mmol/g d'acide humique. En raison des propriétés de la magnétite, sous l'action d'un champ magnétique, les mêmes suspensions se séparent en moins de 10 secondes lorsqu'elles sont floculées (Fig. 32).

Acide humique et argiles

Tombacz et al. 2004 proposent une autre étude, similaire à celle qui vient d'être évoquée, axée sur les mélanges argile-acide humique. La Fig. 33 permet de comparer les isothermes d'adsorption (pH acide) des acides humiques sur des oxydes de fer (magnétite et hématite) et sur les argiles (montmorillonite et kaolinite). La quantité d'AH fixée sur les argiles est considérablement plus faible que dans le cas des oxydes. Ceci s'explique par la prédominance sur les argiles de charges négatives permanentes. Les acides humiques se fixent sur les bords des feuillettes et des plaquettes, où se trouvent les sites réactifs positifs de type « oxyde » (Al-OH). La proportion d'acide humique fixée par les deux argiles est du même ordre de grandeur, malgré leur énorme différence de surface spécifique (800 m²/g pour la montmorillonite contre 20 m²/g pour la kaolinite), indiquant que la surface des bords est à peu près la même dans les deux cas. Bien que l'adsorption d'AH sur les argiles ait un effet quasi-nul sur leur mobilité électrophorétique, elle liquéfie de manière spectaculaire les suspensions de montmorillonite (Fig. 34). Les macromolécules négatives d'acide humique renversent la charge positive des bords, les liaisons bord-face sont rompues, la structure en château de carte disparaît et les particules sont dispersées. La quantité d'acide humique nécessaire pour liquéfier une boue d'argile est ridiculement petite (quelques μmol/g), ce qui est très intéressant d'un point de vue économique. La Fig. 34 permet aussi de comparer l'effet liquéfiant sur un mélange hétérocoagulé montmorillonite-hématite. Ce dernier présente des seuils d'écoulement supérieurs à ceux de la montmorillonite seule. Cette consolidation est liée à la formation d'une structure de particules de charges opposées d'argile et d'oxyde de fer. L'acide humique liquéfie ce mélange en recouvrant à la fois les charges positives de l'hématite et celles des bords des feuillettes. La dose de dispersant nécessaire pour liquéfier ce système augmente avec le nombre de sites positifs à inverser.

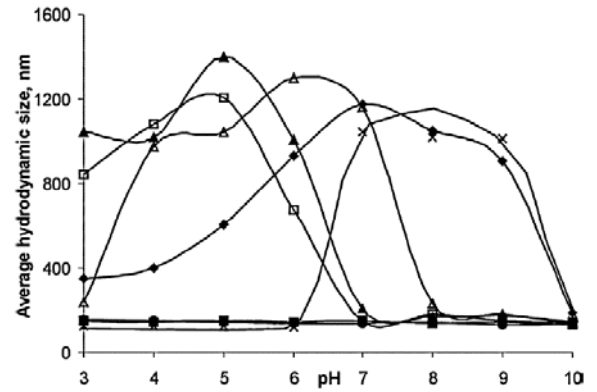


Fig. 30 – Influence du pH sur la taille d'agrégats de particules de magnétite dans des solutions de sel (0.002 mol/L NaCl) tracées pour différentes teneurs en acide humique : (×) 0.00, (◆) 0.02, (△) 0.09, (▲) 0.14, (□) 0.18, (●) 0.90 et (■) 1.80 mmol d'acides humiques pour 1 g de magnétite. D'après Illés et Tombacz (2006).

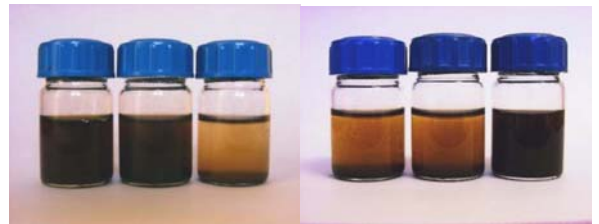


Fig. 31 – Stabilité de suspensions de magnétites à pH 4, 60 minutes après avoir été remuées. A droite : magnétite seule sans acide humique pour 10, 50 et 100 mmol/L NaCl. A gauche : à 100 mmol/L NaCl pour 0.167, 0.833 et 1.667 mmol/g d'acides humiques. D'après Illés et Tombacz (2006).

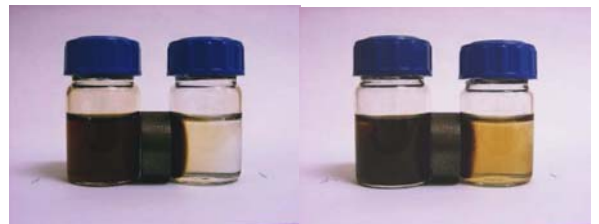


Fig. 32 – Stabilité de suspensions de magnétites à pH 4 exposées à un faible champ magnétique (images prises 10 secondes après l'intercalation de l'aimant). Photo de droite : magnétite seule sans acide humique pour 10 et 100 mmol/L NaCl. Photo de gauche : à 100 mmol/L NaCl pour une forte et une faible teneur (1.667 et 0.167 mmol/g) d'acides humiques. D'après Illés et Tombacz (2006).

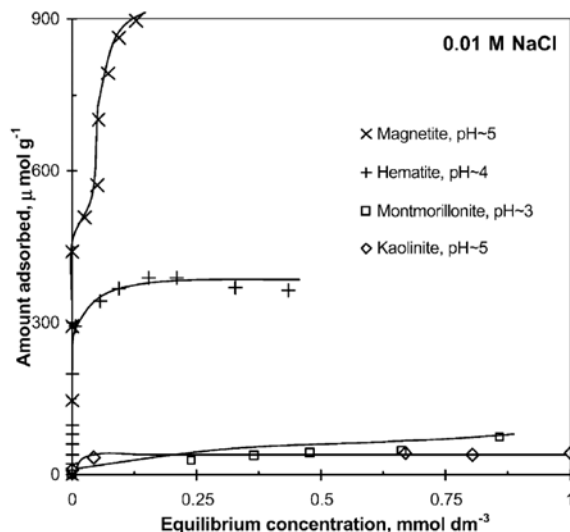


Fig. 33 – Isothermes d'adsorption d'acide humique sur différents oxydes de fer et argiles en solutions acides et à température ambiante. D'après Tombacz et al. 2004

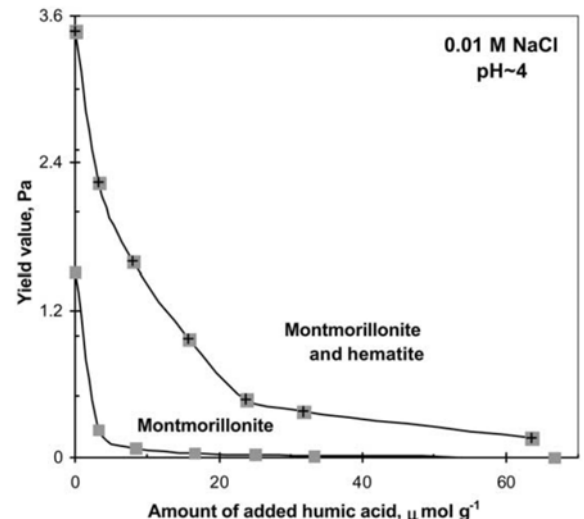


Fig. 34 – Effet liquéfiant de quantités croissantes d'acide humique sur une suspension de montmorillonite et une suspension de montmorillonite et d'hématite. D'après Illés et Tombacz (2006).

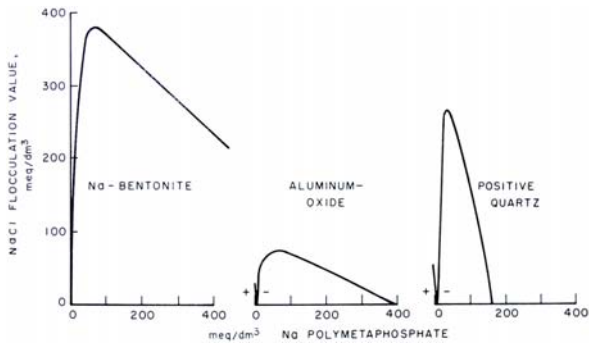


Fig. 35 – Réponses d’une suspension de bentonite sodique, d’une suspension d’alumine et d’une suspension de quartz positif en fonction de la teneur en dispersant (polymétaphosphate de sodium). Dans les 3 cas des concentrations intermédiaires de polyphosphate dispersent les suspensions, tandis que de très grandes quantités les flocculent à nouveau. D’autre part, de très faibles quantités de dispersant flocculent les oxydes, ce qui n’est pas observé pour l’argile. D’après Van Olphen (1977).

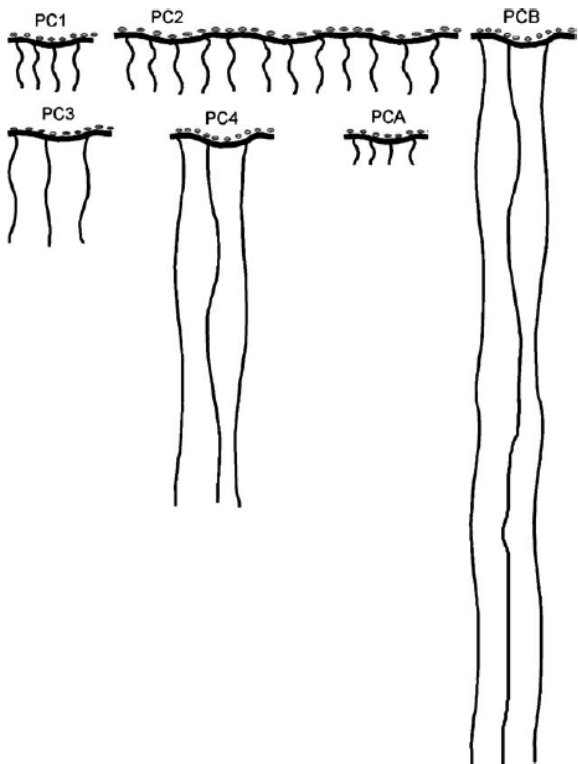


Fig. 36 – Représentation schématique de molécules peignes, superplastifiants de dernière génération du ciment. Ces copolymères sont composés d’une colonne vertébrale polycarboxylate sur laquelle sont greffées à intervalle régulier des chaînes de polyéthylène glycol neutres, qui peuvent être de différentes longueurs. D’après Kjeldsen et al. (2006).

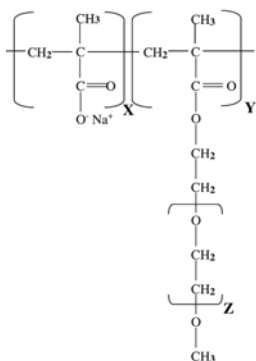


Fig. 37 – Composition chimique d’une molécule peigne: X = groupe méthylcarboxylate négatif, Y = groupe carboxylate sur lequel est greffé Z = chaîne neutre de polyéthylène glycol. D’après Konan et al (2008).

Différence entre arailles et oxydes vis-à-vis des macromolécules négatives

Le comportement d’une suspension argileuse, ou majoritairement argileuse, en présence d’une macromolécule négative à pH acide semble donc différent de celui d’une suspension d’oxydes. Les oxydes sont coagulés par de très faible teneur en acide humique dans un premier temps, avant d’être dispersés par de plus fortes quantités dans un deuxième temps (Fig. 28). Les argiles, au contraire, sont dispersées dès le départ (Fig. 34). Pour comprendre cette différence, il faut replacer ces mélanges dans le cadre général des systèmes hétérocoagulés dans lesquels coexistent des surfaces négatives et positives. Dans un mélange où les surfaces négatives sont majoritaires, une augmentation supplémentaire de la charge négative conduit à la dispersion de la suspension. Au contraire, dans un système où les surfaces positives sont majoritaires, l’apparition de charges négatives conduit à l’hétérocoagulation, puis, si cette charge augmente et devient majoritaire, à la redispersion de la suspension. Van Olphen 1977 met en évidence le même type de comportement pour une suspension de bentonite sodique d’une part et pour une suspension d’alumine et de silice (quartz) d’autre part en présence de polyphosphate de sodium (Fig. 35). A pH acide, certaines terres particulièrement riches en oxydes de fer peuvent donc, en principe, être coagulées par de très faibles ajouts de macromolécules négatives, en particulier par les « dispersants » du commerce.

Molécules peignes

Les dispersants de dernière génération du ciment, appelés superplastifiants, sont des copolymères en forme de peigne (Fig. 36), comprenant une colonne vertébrale anionique, avec des groupes carboxylates, sur laquelle sont greffées (Fig. 37) à intervalle régulier des chaînes non chargées de polyéthylène glycol de différentes longueurs (Kjeldsen et al., 2006). Leur capacité à fluidifier une pâte de ciment fraîche sans ajouter d’eau est impressionnante (Fig. 38). Ils sont des ingrédients essentiels des bétons de dernière génération dits autonivelants ou autocompactants (Flatt et al., 2004).



Fig. 38 – Une goutte de superplastifiant est déposée sur une boule de ciment plastique. Le malaxage fluidifie totalement et instantanément la pâte.

La colonne vertébrale de ces molécules peignes s'adsorbe à la surface des grains de ciment, qui portent une légère charge de surface positive, tandis que les chaînes neutres prennent la forme de pelotes tournées vers le solvant, provoquant une répulsion stérique des particules. La très forte concentration ionique des solutions dans lesquelles sont dispersés les grains de ciment, notamment en cations flocculants Ca^{2+} , laisse penser que la répulsion électrostatique due à l'inversion de la charge de surface est un mécanisme moins efficace que la répulsion stérique induite par les chaînes neutres. Par ailleurs, dans la pâte de ciment, il n'est pas possible d'utiliser un dispersant dont le pouvoir complexant vis-à-vis du calcium est trop prononcé, l'échange d'ions calcium par des ions sodium inhibant la formation d'hydrates de ciment de type CSH (Calcium Silicate Hydrate, la « colle » du ciment).

Konan et al (2008) montrent que ces molécules peignes sont très efficaces pour fluidifier les suspensions d'argile, de kaolinite en particulier. Ces molécules interagissent avec les bords de type oxyde des plaquettes. L'action de ces molécules sur le ciment a d'ailleurs été étudiée à l'aide de particules modèles non réactives telles que des oxydes ou hydroxydes de magnésium MgO et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Flatt, 1999; Kjeldsen et al 2006). L'avantage de ces particules est qu'elles ne réagissent pas chimiquement avec l'eau, contrairement aux grains de ciments, tout en présentant des propriétés de surface proche du ciment avant sa prise. Elles ont notamment un Point de Charge Nulle égal à pH 12, et sont donc positivement chargées, même en milieu basique. Il n'est donc pas étonnant que ces molécules peignes puissent s'adsorber sur les bords des plaquettes d'argile et induire une répulsion stérique entre les particules.

Un avantage de ces molécules est d'être compatible avec la stabilisation au ciment du matériau terre. Il a été montré précédemment que les dispersants de type hexamétaphosphate redispersent une boue d'argile flocculée par la chaux (Fig. 16). Ce faisant, ils inhibent la prise en séquestrant les ions calcium et en les échangeant contre des ions sodium. Une terre coulée, stabilisée au ciment et dispersée avec de l'hexamétaphosphate de sodium demeure liquide dans son coffrage, même après plusieurs jours : la prise du ciment n'a pas lieu. Au contraire, une terre stabilisée au ciment et dispersée avec des molécules peignes est très fluide au moment de la mise en œuvre, comme un béton autonivelant, et peut durcir en quelques heures (Fig. 39, Fig. 40 et Fig. 41). Il devient possible de couler ce matériau et, surtout, de le décoffrer.



Fig. 40 – Un essai d'étalement (cône d'Abrams) consiste à placer le mélange dans un moule métallique qui est retiré. L'étalement du matériau est ensuite mesuré.



Fig. 39 – A gauche : quelques gouttes d'une solution concentrée de molécules peignes sont ajoutées à un mélange de terre, granulats, ciment et eau. A droite : un volume d'eau équivalent est ajouté au même mélange. La différence de viscosité entre les deux matériaux est impressionnante : le superplastifiant transforme le matériau en véritable béton autonivelant. Les deux matériaux ont été moulés et décoffrés le lendemain. Au séchage, les éprouvettes ne fissurent pas.



Fig. 41 – A gauche : étalement obtenu pour le mélange terre, granulats, ciment, eau et superplastifiant. A droite : étalement obtenu pour le même matériau sans superplastifiant.

3. Solidifier la terre après coulage

Les liants minéraux utilisés dans la construction durcissent généralement par un mécanisme chimique appelé *prise*. L'argile, au contraire, durcit par simple séchage, ce qui explique sa réversibilité puisque lorsque le matériau est à nouveau humidifié, il redevient boue. Lorsque la terre est coulée à l'état liquide dans un coffrage étanche, elle sèche très lentement et peut difficilement durcir. En première approche, l'usage de dispersants pour couler la terre à l'état liquide ne peut avoir des applications que pour les ouvrages horizontaux, telles que des dalles et des sols. Pour réaliser un mur coffré en terre coulée, il faudrait inventer la « prise » de l'argile, afin que le matériau durcisse sans sécher et puisse être rapidement décoffré. Aujourd'hui, cette consolidation est obtenue en ajoutant à la terre un stabilisant minéral, tel que le ciment ou le plâtre, qui font prise au contact de l'eau.

Parallèlement à cela, de nombreux procédés ont été inventés récemment en vue d'améliorer l'élaboration des céramiques industrielles grâce à de nouvelles techniques de mise en œuvre (Rak 2001). Avant cuisson, ou avant frittage, les céramiques techniques sont souvent mises en forme par voie humide. La pièce obtenue par coulage en barbotine, avant cuisson, est appelée le cru. Cette technologie du cru rejoint de nombreuses problématiques du matériau terre. En particulier, certains procédés récents visent à solidifier la barbotine après coulage, afin de pouvoir rapidement démouler la pièce crue. Une première famille de procédés consiste à consolider la solution dans laquelle sont dispersées les particules colloïdales et regroupe diverses techniques englobées sous le terme générique *gel casting* (coulage par gélification). La solution est solidifiée soit par polymérisation de monomères soit par gélification de polymères, en faisant varier la température de la barbotine avant et après coulage par exemple. Dans une deuxième famille de procédés, baptisée *Direct Coagulation Casting*, la solidification de la barbotine est obtenue par coagulation de la suspension. Cette « prise physique » durcit la pâte grâce à une modification des interactions électrostatiques entre les particules solides. L'augmentation brutale du seuil d'écoulement peut être obtenue par décalage du pH ou par modification de la force ionique. La mise en œuvre s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, une barbotine à taux de matière sèche élevé est coulée en se plaçant dans des conditions de dispersion optimale (le seuil d'écoulement minimal). Puis, dans un deuxième temps, une fois que l'objet a été moulé et mis en forme, la dispersion est déstabilisée afin de provoquer la coagulation de la suspension et l'augmentation brutale du seuil d'écoulement: la barbotine liquide se transforme en « pâte semi-dure » et peut être décoffrée immédiatement.

Il serait intéressant d'étudier la possibilité d'appliquer ces techniques céramiques à la mise en œuvre de murs monolithiques ou de briques en terre coulée. L'avantage de ces procédés est non seulement de faciliter et d'accélérer la mise en œuvre, mais aussi d'améliorer la microstructure du matériau final qui contient moins de défauts et de porosités, grâce à un meilleur contrôle des interactions entre particules et une meilleure homogénéité de leur empilement. De plus, l'emploi d'un agent coagulant ou gélifiant semble particulièrement intéressante lorsque ce dernier joue également le rôle de stabilisant capable d'augmenter la cohésion du matériau final lorsqu'il est sec.

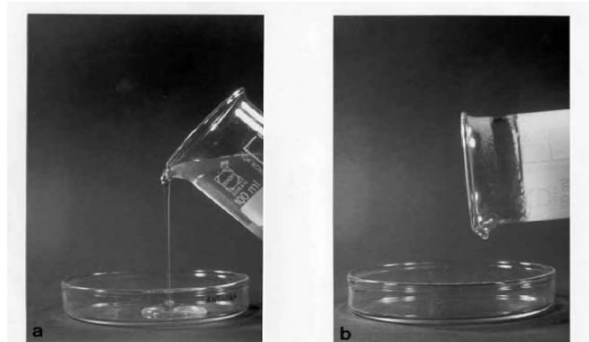


Fig. 1 – A gauche : A 5°C, le methylcellulose est parfaitement soluble dans l'eau et forme une solution transparente relativement fluide. A droite : à partir de 70°C, la solution gélifie et prend une couleur blanche. Photo : http://www.dermotopics.de/english/issue_2_02_e/daniels_novelgels_2_02_e.htm



Fig. 2 – Un extrait d'algue en poudre (agar agar) est placé dans un grand volume d'eau colorée (0,5 % massique d'agar agar). La chaleur permet de solubiliser le polymère. La solution obtenue est aspirée dans un tuyau en plastique qui est plongé dans un verre d'eau froide. L'abaissement de la température provoque la gélification de l'agar agar. Photos extraites de la vidéo : <http://www.youtube.com/user/cuisineinnovation>

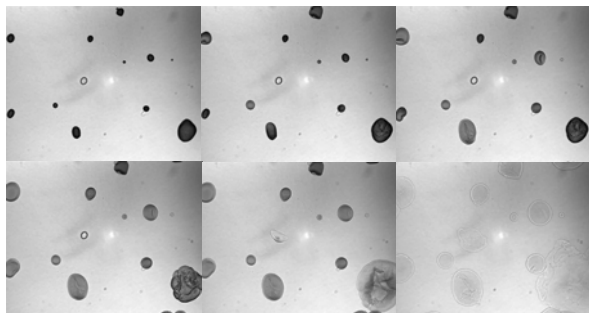


Fig. 3 – Vues au microscope optique de grains d'amidon dans l'eau chauffés jusqu'à la température de gélatinisation : les grains gonflent et finissent par éclater, libérant des macromolécules dans la solution. Photos extraites de la vidéo : <http://wn.com/GuelphCerealLab>



Fig. 4 – Formule chimique des polymères acétal carboxylates. M peut être un métal alcalin, un ammonium, un groupe alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, des groupes tétralkyle ammonium ou amine alkanol contenant entre 1 et 4 atomes de carbones. n est au moins égal à 4. R₁ et R₂ sont des groupes chimiquement stables qui évitent la dépolymérisation rapide du polymère dans une solution alcaline. D'après [Crutchfield et al. \(1979\)](#)

3.1. Consolidation de la solution

Polymérisation d'espèces monomères

Le procédé appelé *gel casting* ([Omatete et al., 1997](#)) a été inventé par [Janney \(1990\)](#) et [Omatete et al. \(1991\)](#) en combinant le coulage traditionnel de barbotines de céramiques avec la chimie des polymères. Dans la technique d'origine, une suspension concentrée de particules colloïdales dispersées dans une solution de monomères organiques est coulée dans un moule qui polymérise ensuite pour former une pièce crue épousant la forme de la cavité du moule. Les monomères utilisés sont des acrylates multifonctionnels dans des solvants organiques ou des monomères acrylamides dans des solvants aqueux. Le liant de type polymère obtenu représente environ 4% massique du matériau final. Cette teneur est particulièrement élevée, par rapport à la quantité d'agents coagulants (généralement inférieure à 1%) ajoutés dans les autres procédés décrits ci-après. Un avantage de cette technique réside dans les propriétés mécaniques élevées des crus obtenus, dont la résistance à la traction est supérieure à 3 MPa. Cependant, le monomère acrylamide étant neurotoxique, de nombreuses recherches sont effectuées pour trouver une alternative à cette solution de gel casting, notamment par l'usage d'agent gélifiant ou épaississant.

Transition sol-gel de solutions de macromolécules

Dans l'industrie alimentaire, l'utilisation de gélifiant est extrêmement commune : les crèmes glacées, les gelées, les confitures et toutes sortes de desserts sont basés sur le principe de la gélification. Depuis peu, ces substances gélifiantes, généralement composées de macromolécules naturelles, sont utilisées dans l'industrie céramique afin de consolider le cru après coulage afin de pouvoir rapidement démouler la pièce avant cuisson. Par un curieux hasard, ces mêmes agents gélifiants ou épaississants sont traditionnellement utilisés pour une raison différente mais complémentaire dans la construction en terre : ces macromolécules sont des stabilisants naturels qui améliorent la cohésion du matériau final, augmentent sa résistance mécanique et diminuent sa sensibilité à l'eau de pluie. Cependant, les bâtisseurs n'exploitent pas l'effet gélifiant recherché par les céramistes pour faciliter le démoulage. Le transfert de ces techniques céramiques dans le champ de la construction en terre n'est pas simple, puisque la transition sol-gel des macromolécules, autrement dit le passage de l'état liquide à l'état gélifié, est souvent obtenu par variation de la température (*thermogelation* en anglais).

Effet de la température

[Rivers \(1978\)](#) brevète par exemple un procédé de mise en œuvre consistant à mouler (et démouler) des poudres métalliques grâce à des ajouts de methylcellulose. Ces macromolécules parfaitement solubles dans l'eau froide s'insolubilisent lorsque la température augmente. Ainsi une solution liquide à température ambiante gélifie entre 70 et 90°C ([Fig. 1](#)). Une suspension de poudre céramique contenant de la methylcellulose peut donc être coulée dans un moule à température ambiante, puis démoulée lorsque la température atteint 70-80°C. Inversement, certains biopolymères forment des solutions fluides lorsqu'elles sont chauffées qui gélifient en refroidissant. [Santacruz et al. \(2003\)](#) utilisent des solutions d'agar agar ([Fig. 2](#)) pour gélifier et démouler des suspensions de kaolin pour la production industrielle de tasses en porcelaine. Les solutions d'agar sont préparées à 92°C, température à laquelle l'agar agar est parfaitement solubilisé, et présentent alors une bonne fluidité. Elles sont mélangées à la suspension puis coulées à une température de 65°C. En refroidissant à température ambiante, la solution gélifie et les pièces peuvent être démoulées. D'autres macromolécules qui gélifient en refroidissant ont été utilisées, comme l'agarose ([Millan et al., 2001](#)) ou la gélatine ([Ortega et al., 2003](#); [Chen et al., 1999](#); [Vandepierre et al., 2003](#)). Une technique légèrement différente consiste à utiliser la *gélatinisation* de l'amidon. Ce dernier peut

provenir de différentes farines (farine de blé, farine de maïs, fécula de pomme de terre, etc.) et se présente naturellement sous la forme de granules de cent nanomètres environ. Lorsqu'elles sont mélangées à l'eau et chauffées, ces granules gonflent et explosent (Fig. 3), libérant des polymères gélifiants (amylose et amylopectine) dans la solution : la farine s'épaissit. Cette gélatinisation de l'amidon a été utilisée par Chandradass et al. (2009) pour gélifier des barbotines d'alumine.

Libération contrôlée de cations multivalents

L'élévation de température posant des problèmes pratiques pour la mise en œuvre de grands volumes de terre sur un chantier¹, il serait préférable de provoquer la gélification de polymères à température ambiante. Cela peut être obtenu par libération contrôlée de cations multivalents. Par exemple, l'alginate est un polymère négatif naturel extrait d'algues, qui forme des gels en présence de cations multivalents tels que le calcium. Sur ce principe Jia et al. (2002) et Xie et al. (2003), ont mis au point un procédé de type *gelcasting* dans lequel la gélification est obtenue à température ambiante. L'astuce consiste à associer à l'agent gélifiant (alginate de sodium) un sel de calcium et un agent chélatant (hexamétophosphate). Les ions calcium sont ainsi présents dans la solution mais séquestrés par l'agent chélatant : l'alginate ne gélifie pas et la solution reste fluide. De l'acide adipique est ensuite ajouté afin de détruire le complexe et libérer les ions calciums avec un décalage temporel, ce qui provoque la gélification de barbotines composées de poudres céramiques d'alumine.

3.2. Coagulation directe de la suspension

Une autre voie pour transformer une barbotine d'argile liquide en pâte dure consiste à faire basculer la suspension au repos, après coulage, de l'état défloculé à l'état floculé, sans opération de malaxage. Ceci peut être obtenu par usage d'un défloculant biodégradable (on parle alors de défloculation réversible) ou par usage d'enzymes ou bactéries capables de modifier le pH ou la force ionique de la solution, selon le procédé appelé *Direct Coagulation Casting*.

Biodégradation spontanée du défloculant

Le procédé de défloculation réversible de suspensions d'argile a été breveté par Crutchfield (1982) pour des applications dans l'industrie papetière, où le kaolin est utilisé comme charge minérale dans la pâte à papier, et dans l'industrie céramique, où il est la matière première de la porcelaine. La refloculation de la suspension est obtenue grâce à un dispersant qui se dégrade spontanément au bout d'un certain temps. Les défloculants utilisés sont les mêmes que les détergents biodégradables brevetés par Crutchfield et al. (1979) utilisés en remplacement des lessives à base de phosphate. Les molécules biodégradables sont des polymères acétal carboxylates (Fig. 4) qui dépolymérisent et entraînent la refloculation des particules d'argiles. Le temps de dégradation du dispersant, et donc de coagulation de la suspension, dépend de la molécule choisie.

Direct Coagulation Casting

Dans la méthode *Direct Coagulation Casting* (Gauckler et al., 1999 ; Balzera et Gauckler, 2003 - Fig. 5), la suspension est déstabilisée après coulage grâce à une réaction enzymatique qui modifie les conditions chimiques de la solution avec un décalage temporel. Le rôle de l'enzyme est de décaler le pH ou d'augmenter la force ionique pour basculer la suspension d'un état stable et liquide à un état coagulé et « solide » (Fig. 6 et Fig. 7).

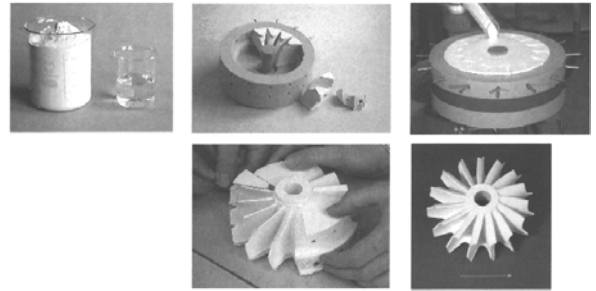


Fig. 5 – Coulage d'une pièce céramique à forme complexe par Direct Coagulation Casting. La poudre d'alumine est mélangée à une solution aqueuse dans des conditions optimales de dispersion. La barbotine est coulée dans le moule. Une réaction enzymatique déstabilise la suspension et la pièce peut être démoulée en quelques instants. D'après Balzera et Gauckler (2003).

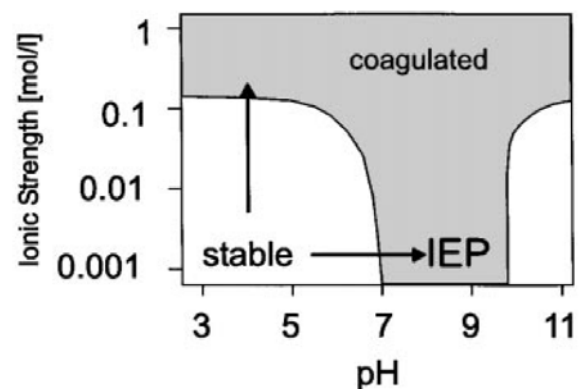


Fig. 6 – Représentation schématisée de la transition liquide-solide d'une suspension d'alumine en fonction du pH et de la force ionique. La suspension peut être coagulée en décalant le pH de 4 à 9 ou en augmentant la force ionique, quelque soit le pH de départ. D'après Gauckler et al. (1999)

Enzyme-catalyzed reactions

Hydrolysis of urea by urease	4 → 9 or 12 → 9
Hydrolysis of amides by amidase	3 → 7 or 11 → 7
Hydrolysis of esters by esterase	10 → 5
Oxidation of glucose by glucoseoxidase	10 → 4

Fig. 7 – Exemples de réactions enzymatiques permettant de décaler le pH d'une suspension colloïdale. Les chiffres indiquent les valeurs de pH de départ et d'arrivée. D'après Balzera et Gauckler (2003)

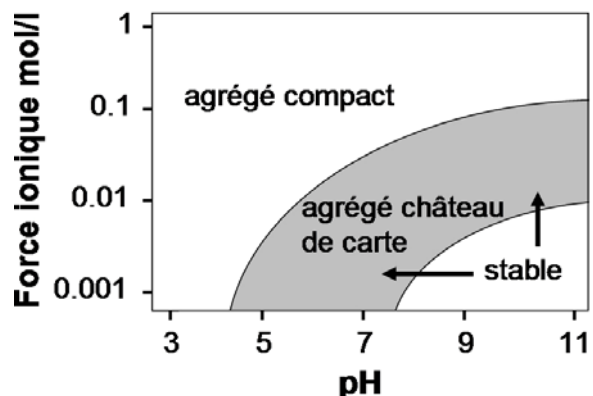


Fig. 8 – Représentation schématisée de la transition liquide-solide d'une suspension d'argile en fonction du pH et de la force ionique. La suspension peut être coagulée en décalant le pH de 10 à 5 ou en augmentant la force ionique à pH 10.

¹ Ces problématiques techniques sont cependant couramment surmontées lors de la mise en œuvre de béton bitumineux (enrobés à chaud notamment).



Fig. 9 – Essais d'étalements (cône d'Abrams) d'échantillons de terre à pisé du Dauphiné pour différents pH et forces ioniques.

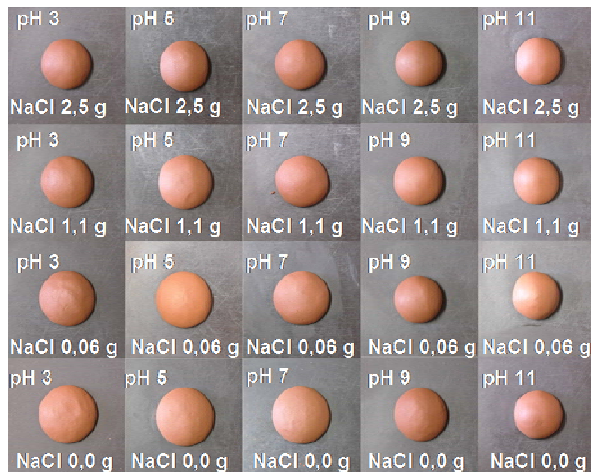


Fig. 10 – Essais d'étalements d'échantillons de terre rouge du Royans (Isère) riche en oxydes de fer. Les variations de viscosité sont plus faibles que dans le cas de la terre à pisé de la Fig. 9. Le cône d'Abrams ne permettant pas de visualiser suffisamment les écarts de viscosité, des boules de terre plastiques ont été lâchées de 2 mètres de hauteur sur le sol afin de mieux mettre en évidence les différences (test de chantier courant dans le domaine de la construction en terre).



Fig. 11 – A gauche : Microstructure d'un gel attractif de laponite à pH 7. Au milieu : microstructure d'une suspension de laponite avec des molécules de polyéthylène glycol de faible poids moléculaire. A droite : gel obtenu en mélangeant des macromolécules de polyéthylène glycol de grand poids moléculaire. D'après Baghdadi et al. 2005

L'agent coagulant, au lieu d'être ajouté de « l'extérieur », apparaît à « l'intérieur » du matériau moulé, sans malaxage, ce qui conduit à une bonne homogénéité du matériau.

Cas des oxydes métalliques

Pour des oxydes, telles que des particules d'alumine, la suspension est par exemple préparée à un pH éloigné du Point Isoélectrique (pH 4 par exemple) : la barbotine dispersée présente une bonne fluidité. Puis une réaction enzymatique, comme par exemple la décomposition de l'urée par l'uréase (Fig. 7), permet d'augmenter le pH jusqu'à 9. Ce pH, proche du PIE, provoque la coagulation et la consolidation de la suspension.

Cas des argiles

Contrairement aux oxydes d'aluminium ou de fer, les argiles sont dispersées à pH basique (9-10) et coagulées vers pH 5 (Fig. 8 et Fig. 9). Une boue d'argile liquide, initialement à pH 9 par exemple, peut-être coagulée grâce à l'hydrolyse d'esters par des enzymes de type esterase (Fig. 7), réaction qui décale le pH de 10 à 5, ou par l'oxydation de glucose par une glucoseoxydase, pour un décalage de 10 à 4. Une autre solution serait d'augmenter la force ionique par décomposition de l'urée par l'uréase : sur la Fig. 9, le passage de la case pH 9 et 0,0 g de NaCl, à la case pH 9 et 0,5 g de NaCl donne un résultat satisfaisant. Pour une terre donnée, l'important est d'avoir un maximum d'écart de seuil d'écoulement entre l'état dispersé et l'état coagulé. Selon le type d'argile, cet écart peut être très différent et certaines terres sont sans doute beaucoup plus adaptées que d'autres à la technique Direct Coagulation Casting. Comme cela a été discuté au chapitre sur les interactions argile-argile p.169, la transition liquide-solide est sans doute plus spectaculaire pour les kaolinites.

Cas des terres riches en oxydes de fer

En particulier, des solutions différentes doivent être imaginées pour les terres riches en oxyde de fer, l'évolution du seuil d'écoulement avec le pH et la force ionique étant très différente de celle d'une argile pure. Dans le cas de la terre rouge représentée sur la Fig. 10, il apparaît qu'une légère transition liquide-solide peut être obtenue en partant de pH 5 et 0,0 g de NaCl pour atteindre pH 9 et 0,06 g de NaCl. La décomposition de l'urée par l'uréase est donc une solution possible. Toutefois les variations de seuil d'écoulement dans le cas de cette terre sont extrêmement faibles et l'intérêt de la Direct Coagulation Casting apparaît très limitée. D'autres techniques doivent être envisagées dans ce cas.

3.3. Hétérocoagulation directe de la suspension

Afin de maximiser les écarts de le seuil d'écoulement entre l'état dispersé liquide et l'état coagulé solide, il est possible de mélanger à la terre naturelle un colloïde organique (macromolécule) ou minéral (oxyde) susceptible de provoquer l'hétérocoagulation de la suspension avec le décalage du pH ou l'augmentation de la force ionique. Comme cela a été discuté au chapitre sur les interactions argile-oxyde p.176, les systèmes mixtes possèdent des pouvoirs gélifiants beaucoup plus importants que les systèmes simple homocoagulés. Le principe de l'hétérocoagulation a par exemple été appliqué par Kong et al. (2007) pour consolider, avec un décalage temporel, une suspension d'alumine à l'aide de particules de silice.

Argiles et macromolécules positives

Les procédés de traitement des eaux usées font couramment appel à des macromolécules de grande taille pour flocculer efficacement des suspensions d'argiles. La longueur de la chaîne est importante puisqu'un même type de polymère peut être un dispersant lorsqu'il est suffisamment petit ou au contraire un flocculant lorsque la molécule est suffisamment longue (Fig. 11). Ainsi Baghdadi et al. (2005) montrent qu'un polymère neutre (polyéthylène glycol) de faible

pois moléculaire diminue le seuil d'écoulement et la capacité à gélifier de suspensions d'argile (laponite) tandis que des molécules plus longues augmentent le seuil d'écoulement des suspensions et le module élastique des gels formés. Dans le premier cas, les chaînes adsorbées sur les argiles créent une barrière stérique, tandis que dans le deuxième cas, les chaînes sont suffisamment longues pour s'adsorber sur plusieurs plaquettes à la fois. Selon la nature du polymère et, en particulier, selon sa charge de surface (neutre, positif ou négatif), l'effet du pH sur la floculation de suspensions argileuses peut être très différent. [Besra et al. \(2004\)](#) étudient par exemple l'effet du pH sur la floculation de particules de kaolinite pour des polyacrylamides anioniques, cationiques et neutres. Le polymère anionique flocule la kaolinite à très bas pH (pH 2.3), et non à pH 11. Inversement, pour le polymère cationique, la floculation est plus faible à pH acide qu'à pH neutre et basique. Curieusement, pour le polymère neutre, la floculation augmente également avec le pH, de façon beaucoup plus marquée que le polymère cationique. [Besra et al. \(2004\)](#) interprètent ces différences en fonction de l'état de conformation des molécules adsorbées à la surface des argiles ([Fig. 12](#)). Il semble logique de penser que l'ajout de macromolécules positives de grandes tailles à une suspension d'argile conduise à un système hétérocoagulé capable de gélifier efficacement. Sur la [Fig. 13](#), [Leong et al. \(2011\)](#) montrent que de faibles quantités de polymère cationique (polyéthylèneimine cationique - PEI) augmentent très efficacement les écarts de seuil d'écoulement d'une boue de kaolinite en fonction du pH. En particulier, la contrainte d'écoulement à pH 12 est beaucoup plus faible qu'à pH 9. Il serait intéressant de combiner l'hétérocoagulation du système mixte kaolinite-PEI avec la méthode Direct Coagulation Casting. Par exemple, l'ajout d'urée et d'uréase à ce système mixte à pH 12 peut permettre de provoquer l'hétérocoagulation de la suspension en décalant le pH vers pH 9 ([Fig. 7](#)). L'avantage d'un tel système mixte réside dans le fait que le polymère positif augmente en même temps la cohésion du matériau final : il est à la fois gélifiant et stabilisant.

Oxydes métalliques et macromolécules négatives

Comme cela a été discuté précédemment, il arrive parfois que les oxydes de fer recouvrent les plaquettes d'argile au point d'imposer au système leurs charges de surface. Dans ce cas, les polyélectrolytes négatifs sont peut-être plus adaptés pour provoquer l'hétérocoagulation de la suspension. [Balzera et Gauckler 2003](#) décrivent un procédé de Coagulation Directe de suspension d'alumine en présence d'un acide polyacrylique ([Fig. 14](#)). A pH 4, le polymère est neutre, les groupes -COOH n'étant pas dissociés. La molécule est recroquevillée sur elle-même et influence peu le seuil d'écoulement de la solution. Lorsque le pH augmente, les groupes -COOH se déprotonent et deviennent négativement chargés. La molécule gonfle et le seuil d'écoulement de la suspension augmente. Combinée à la technique Direct Coagulation Casting par ajout d'urée et d'uréase, le mélange d'alumine et de polyacrylate permet simultanément d'augmenter le seuil d'écoulement de la barbotine et la cohésion du cru obtenu.

Argiles et oxydes

La présence d'oxydes peut augmenter de plusieurs ordres de grandeurs la contrainte d'écoulement de suspensions d'argile. Par exemple, la transition liquide-solide de kaolinite en présence de nanoparticules de silice est très marquée lorsque la teneur en sel augmente (cf. p.185). Des variations de pH peuvent augmenter de manière significative la contrainte d'écoulement de suspensions d'illite en présence de nanoparticules d'oxydes de fer (cf. p.186). Ces systèmes mixtes sont complexes et les variations de seuil d'écoulement dépendent à la fois de la différence de taille entre les particules, de la proportion d'oxyde, du pH et de la force ionique. Dans le cas d'un mélange argile-oxyde de fer (ou d'aluminium), deux stratégies différentes peuvent être imaginées pour induire une forte transition liquide-solide.

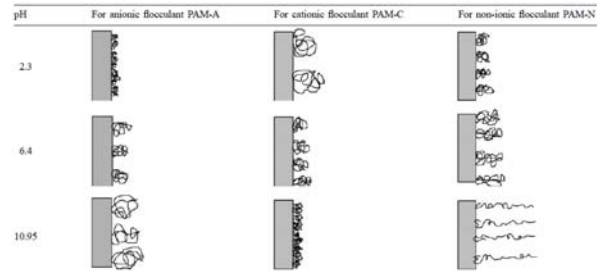


Fig. 12 – A gauche : Conformation en fonction du pH de polyacrylamides négatif (à gauche), positif (au milieu) et neutre (à droite) adsorbés à la surface d'une plaquette de kaolinite. D'après [Baghdadi et al. \(2005\)](#).

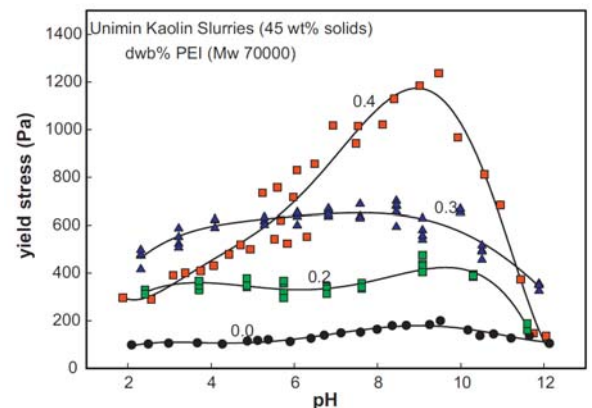


Fig. 13 – Effet d'un polyélectrolyte positif sur les variations de la contrainte d'écoulement en fonction du pH d'une suspension de kaolinite. D'après [Leong et al. \(2011\)](#).

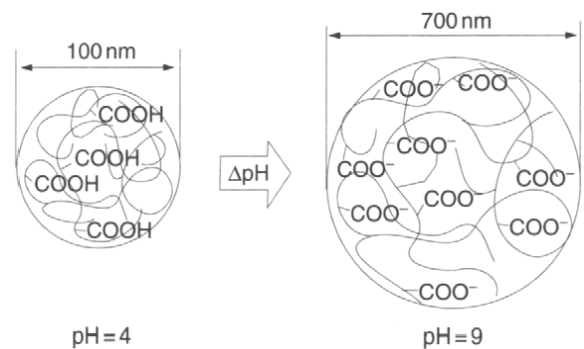


Fig. 14 – Effet du pH sur la charge et la conformation de polyacrylate. D'après [Balzera et Gauckler \(2003\)](#).

Dans les deux cas l'objectif est d'aboutir à un système hétérocoagulé à pH acide dans lequel les oxydes positifs ne recouvrent que partiellement les charges permanentes négatives des argiles et où la coexistence de surfaces négatives et positives crée un réseau de particules hétérogènes fortement interconnectées. Dans la première stratégie, la quantité d'oxyde doit être suffisamment basse pour éviter un recouvrement total des argiles. Le pH du mélange peut alors être décalé d'une valeur où les charges variables des oxydes et des bords des argiles sont négatives (pH > 10) à une valeur où elles sont positives (pH < 4). Une deuxième stratégie peut être de choisir une quantité d'oxyde qui permette de recouvrir exactement les surfaces négatives des argiles à pH 4. Les hétéroagrégats obtenus, chargés positivement de manière homogène, se repoussent. En augmentant la force ionique, il est alors possible de diminuer les répulsions latérales entre oxydes de fer, afin de passer d'un recouvrement homogène et total de la surface par les oxydes (Fig. 15 - Haut) à une situation où des zones plus concentrées d'oxydes positifs adsorbés sur les surfaces négatives coexistent à côté de zones « dénudées » laissant apparaître les charges permanentes négatives des argiles (Fig. 15 - Bas). Cette deuxième situation favorise l'hétérocoagulation de la suspension.

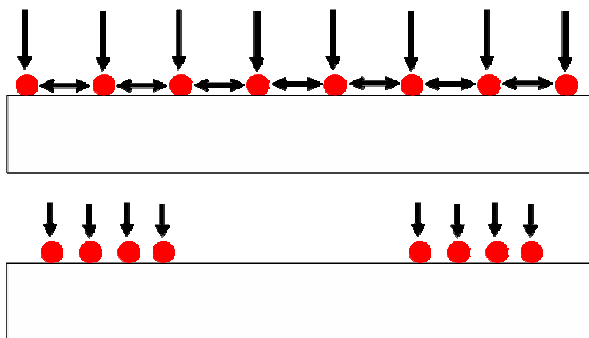


Fig. 15 – Haut : à pH acide et faible force ionique, les oxydes de fer positifs sont adsorbés de manière homogène sur les surfaces négatives des argiles, de sorte que la surface recouverte obtenue est uniformément chargée positivement. **Bas :** toujours à pH acide, l'augmentation de la force ionique diminue les interactions répulsives entre oxydes, de sorte que des amas concentrés d'oxydes positifs coexistent à côté de zones où la surface négative de l'argile est exposée. La situation du haut favorise la dispersion de la suspension tandis que la situation du bas favorise l'hétérocoagulation.

gélification de macromolécules utilisées comme gélifiant dans l'industrie alimentaire pose le même problème. La seule technique existante permettant d'obtenir des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir décoffrer un mur de grande hauteur est celle qui consiste à provoquer la polymérisation de monomères organiques. Cependant, la toxicité du procédé et la grande teneur en additif impliquée dans la réaction de polymérisation présentent peu d'intérêt écologique et énergétique par rapport à une simple stabilisation au ciment. Tout ceci amène à considérer avec plus d'attention les systèmes mixtes hétérocoagulés, comme les mélanges argiles-macromolécules ou argiles-oxydes, qui permettent d'obtenir des variations de le seuil d'écoulement et une « solidification » des suspensions supérieure à celle de la terre naturelle seule. La combinaison des principes de l'hétérocoagulation et de la Direct Coagulation Casting appliqués à ces systèmes mixtes ouvre un champ d'expérimentation particulièrement riche, à la fois pour avancer dans la compréhension de ces mélanges colloïdaux peu connus, mais aussi dans la perspective d'applications innovantes et réalistes sur le chantier. Au-delà de l'objectif premier de découvrir une « prise » de l'argile, toutes ces réflexions permettent d'envisager une utilisation plus rationnelle des stabilisants naturels couramment utilisés dans la construction en terre traditionnelle basée sur une compréhension des interactions entre colloïdes minéraux et organiques. L'objectif est, simultanément, de faciliter la mise en œuvre, mais aussi d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau final, à la fois par une meilleure organisation spatiale des constituants et par de plus grandes interactions entre particules aux propriétés de surface opposées.

3.4. Application à la construction en terre

En résumé, l'industrie céramique présente de nombreux moyens différents pour consolider une suspension colloïdale afin de démouler rapidement une pièce mise en œuvre par coulage en barbotine. Le transfert de ces techniques à la construction en terre pose certaines interrogations. Les transitions liquide-solide obtenues sont suffisantes pour permettre à un objet de faible dimension de ne pas se déformer sous son propre poids, mais aussi d'être déplacé et manipulé. Ainsi, les procédés de *gel casting*, *floculation réversible* ou *direct coagulation casting* peuvent être directement appliqués à la production de briques de terre crue par exemple. Cependant, pour la réalisation d'un mur épais et massif en terre coulée, la question est plus complexe. La « solidification » de la terre préalablement liquide doit permettre à un mur de plus de 2 mètres de haut et moins de 40 cm de large de soutenir son propre poids (voire davantage). L'enjeu est alors de découvrir un mélange de terre, granulats et adjuvants pour lequel les écarts de le seuil d'écoulement entre le moment où la suspension est dans un état dispersé et liquide et où elle se trouve dans un état coagulé ou gélifié soient maximums. Il apparaît clairement sur la Fig. 9 que de simples variations de pH et de forces ioniques ne peuvent produire des écarts de le seuil d'écoulement suffisants pour couler et décoffrer un mur en terre (du moins pour la terre à pisé du Dauphiné). Même si certaines suspensions argileuses, comme celles de kaolinite, présentent une sensibilité plus grande aux variations de pH, il semble peu probable, de manière générale, de trouver des terres naturelles adaptées à ces applications. La simple

Conclusion

Vers de nouveaux bétons d'argile

En considérant la terre comme une matière en grains et son liant, l'argile, comme une matière colloïdale, le matériau terre apparaît comme un béton d'argile. De ce simple constat découle la leçon suivante : les innovations qui ont conduit à la mise au point des nouveaux bétons à hautes performances ou des nouveaux bétons autonivelants ou autoplaçants, sont directement transférables au matériau terre. L'idée que la terre est un béton n'est pas nouvelle, et il peut paraître curieux de faire un détour par la physique des grains secs, la physique des grains humides ou la physico-chimie des colloïdes pour réaffirmer un concept déjà connu depuis longtemps. L'intérêt premier d'un béton est de ne pas posséder de caractéristiques mécaniques, thermiques ou rhéologiques figées, puisqu'il est possible à loisir d'améliorer voire de programmer ses propriétés pour répondre au mieux aux besoins spécifiques d'un projet architectural dans un contexte donné. Tout repose sur l'art du mélange des constituants qui vont servir à formuler le béton. Dans le cas de la terre, une difficulté à surmonter est la diversité des matières premières, à la fois d'un point de vue du squelette granulaire et de la nature colloïdale de la fraction argileuse. Cela implique une formulation spécifique en fonction de la terre naturelle utilisée. Cependant l'approche granulaire et colloïdale présentée précédemment donne plus de corps à cette idée de béton d'argile, en mettant en évidence des informations théoriques et pratiques pour améliorer les propriétés d'une terre naturelle à plusieurs échelles : l'échelle du mur, où la terre peut être associée à une armature ou une structure en bois ; l'échelle du grains, où le squelette granulaire peut être complété pour améliorer les propriétés mécaniques ou rhéologiques ; l'échelle du colloïde, où les particules naturellement présentes dans le liant peuvent être associées à d'autres colloïdes minéraux ou organiques pour modifier la cohésion ou la rhéologie ; l'échelle moléculaire, où la composition chimique de la solution aqueuse peut être ajustée pour modifier les propriétés de surfaces des colloïdes et leurs interactions.

Béton d'argile armé

Au béton armé, inventé par l'ingénieur français François Hennebique à la fin du XIX^{ème} siècle, peut correspondre un béton d'argile armé. Bien qu'un procédé de terre armée ait été inventé par l'ingénieur français Henri Vidal en 1963 pour une application dans le domaine des travaux publics, il est étonnant que le principe extrêmement simple d'associer de la terre avec une armature n'ait pas été plus abondamment utilisé pour l'habitat. Le prototype « terre et tasseaux de bois » de Xavier Porte et la tour de sable armé explorent la mise en application de ce principe.

Le prototype de Xavier Porte est une variante du procédé d'Henri Vidal. Les tirants métalliques sont remplacés par des baguettes en bois et les grandes écailles en béton par de simples tasseaux de bois. Le lien avec l'expérience de la balance magique est flagrant. Les chaînes de forces redirigent le poids des grains dans la structure en bois et renforce le frottement entre les éléments, les baguettes horizontales reprenant en traction la poussée horizontale, comme des tirants. Dans ce système constructif excessivement simple, la terre est employée comme un matériau granulaire sec sans cohésion, et peut être remplacée par du sable ou des graviers.

La tour de sable est une maquette à l'échelle 1/10 d'une tour en pisé de 30 mètres de haut. Dans ce cas, le sable humide, ou la terre si l'expérience était reproduite à l'échelle 1, sont considérés comme des matériaux cohésifs. Il est par conséquent possible de s'affranchir d'une peau qui retient le parement de surface et cache le matériau : l'armature est invisible et la terre peut être apparente. Pour prolonger cette expérience, il serait particulièrement intéressant de réaliser des murs en terre dans lesquels un géotextile serait inséré tous les 10 centimètres environ. L'avantage du procédé est de pouvoir s'appliquer à la fois aux techniques maçonnées et monolithiques : adobes, blocs de terre comprimée, pisé, bauge, terre coulée. Ces armatures horizontales augmentent la résistance à la compression en reprenant en traction la poussée horizontale. Il serait intéressant d'étudier le caractère antisismique d'un tel système constructif, l'armature favorisant la propagation des fissures à l'horizontale plutôt qu'en biais.

Béton d'argile précontraint

Au béton précontraint, inventé par l'ingénieur français Eugène Freyssinet en 1928, peut correspondre un béton d'argile précontraint. Dans le prolongement de l'expérience de la tour de sable, l'idée est d'associer aux armatures horizontales une compression verticale pour augmenter la résistance au cisaillement du matériau. Dans un tel système, les grains sont bloqués, car pour pouvoir se déplacer à l'horizontale, ils doivent d'abord s'écarter les uns des autres dans le sens vertical, mouvement interdit par la compression. Ceci renvoie aux expériences sur la dilatance : un matériau granulaire, pour pouvoir se déformer, doit d'abord se dilater.

Béton d'argile à affaissement nul

Au béton sec ou à affaissement nul, utilisé dans des procédés industriels incluant la mise en forme de pièces en bétons qui doivent être rapidement démoulées, peut correspondre un béton d'argile sec ou à affaissement nul. Ce matériau, baptisé pisé coulé, a été utilisé par l'architecte Jean-Marie Letiec pour réaliser un prototype d'habitat léger de loisir et pour la rénovation du bâti ancien. Ce matériau granulaire colle autant qu'un mortier visqueux mais ne s'affaisse pas lorsqu'il est coulé : il n'exerce aucune poussée horizontale sur les coffrages qui peuvent être de simples canisses de roseaux. Il permet aussi de boucher des trous et des fissures de 15 cm d'épaisseur sans s'affaisser. Pour élaborer un tel matériau, le squelette granulaire continu de la terre à pisé est modifié afin d'obtenir l'inverse d'un empilement espacé. Les petits graviers et les sables sont retirés par simple tamisage, de sorte que les interactions de contact et de frottement entre les gros grains enrobés d'argile s'opposent à l'étalement du matériau.

Béton d'argile autonivelant

Au nouveau béton autonivelant, conceptualisé pour la première fois par le professeur Okamura de l'université de Ouchi (Japon) en 1986, peut correspondre un béton d'argile autonivelant, coulé à l'état liquide. L'élaboration d'un tel béton d'argile nécessite de modifier le squelette granulaire de la terre naturelle afin de se rapprocher des modèles d'empilement idéaux utilisés par les chercheurs du béton de ciment, tel que l'empilement espacé. On obtient alors un béton d'argile coulé dans un état visqueux qui peut être mise en place à l'aide d'une aiguille vibrante. Pour augmenter la fluidité du matériau, il est nécessaire de disperser les argiles. La manière la plus simple de défloculer une suspension d'argile est d'augmenter le pH pour inverser la charge positive des bords et rendre les plaquettes entièrement négatives. Cette méthode présente cependant plusieurs limites. Si le pH de la terre est naturellement élevé, l'effet liquéfiant obtenu sera faible. Cette méthode est de plus incompatible avec la stabilisation à la chaux ou au ciment, et de manière générale avec la présence de cations ou polymères floculants. Enfin, les terres riches en oxydes de fer sont plus liquides à pH acide qu'à pH basique. Une solution pour s'affranchir de toutes ces limites est d'utiliser un superplastifiant de type molécule peigne, couramment utilisé pour disperser le ciment. Ces défloculants agissent par répulsion électrostatique et sont conçus pour être efficaces y compris en présence de cations floculants. Ils se greffent sur les charges variables positives et on peut imaginer que ce sont des dispersants universels du liant argileux quels que soient les colloïdes qu'il contient. En effet, malgré la diversité des colloïdes du sol, ces systèmes mixtes naturels hétérocoagulés se caractérisent toujours par la coexistence de charges négatives permanentes et de charges variables (généralement positives au pH du sol). Disperser revient donc toujours à inverser la charge positive des bords des argiles ou celle des oxydes de fer et d'aluminium. Il reste à évaluer le coût financier de tels superplastifiants et leur impact écologique. D'un point de vue environnemental, la solution idéale pour disperser les argiles est d'utiliser les molécules naturellement présentes dans l'humus que sont les acides humiques, de couleur noire, et les acides fulviques, de couleur ocre. Ces dispersants naturels sont sans doute plus efficaces à pH basique.

La « prise » de l'argile

Le béton de ciment présente un avantage décisif par rapport au béton d'argile : il durcit au contact de l'eau, alors que la terre durcit par simple séchage. De ce fait, il est par exemple impossible de décoffrer un mur en terre coulé à l'état liquide, à moins d'inventer une « prise » de l'argile similaire à la prise du ciment. Ces questions sont abordées par de nombreux chercheurs dans le domaine des céramiques avancées, où des barbotines liquides sont consolidées après coulage pour pouvoir rapidement être démoulées. Certaines solutions semblent directement applicables au matériau terre. Par exemple le procédé de défloculation réversible utilise un dispersant qui se dégrade spontanément dans le temps, ce qui conduit à la refloculation de la suspension. Dans le procédé Direct Coagulation Casting, la coagulation est obtenue par décalage du pH ou de la force ionique grâce à une réaction enzymatique. Cette technique peut par exemple être appliquée à la terre à pisé en la faisant basculer de pH 10 à pH 5, par oxydation de glucose par une glucoseoxydase, ou en augmentant la force ionique à pH 10 par dégradation de l'urée par l'uréase. Cependant la transition liquide-solide obtenue n'est pas suffisante pour pouvoir décoffrer un mur en terre de 2 mètres de haut. La même remarque peut être faite pour les techniques consistant à consolider la suspension par gélification d'un biopolymère. Dans ce contexte, les systèmes hétérocoagulés argile-oxyde ou argile-macromolécule, en raison de leur grande capacité à gélifier, constituent peut-être une solution. L'enjeu est de trouver des oxydes ou des macromolécules qui, mélangés à la terre, permettent d'augmenter les écarts de seuil d'écoulement par décalage du pH ou augmentation de la force ionique. Il s'agit en somme d'associer un phénomène d'hétérocoagulation à la méthode Direct Coagulation Casting pour faire apparaître un seuil d'écoulement suffisant pour décoffrer un mur. Au-delà la transition liquide-solide susceptible de faciliter la mise en œuvre, ces solutions ont l'avantage, simultanément, d'améliorer la cohésion du matériau sec.

Béton d'argile fibré à hautes performances

Aux nouveaux Bétons Fibrés à Ultra hautes Performances peuvent correspondre de nouveaux bétons d'argile fibrés à hautes performances. L'ajout de fibres végétales souvent grossières, telles que la paille, est une pratique courante sur le chantier, mais il serait intéressant de revisiter cette question à la lumière des nouvelles connaissances développées par les chercheurs du béton de ciment sur ce sujet. En bref, le ciment n'est pas le seul responsable de l'ultra haute performance des nouveaux bétons. Si l'on dépouille ce matériau de ses armatures ou de ses fibres, de son squelette granulaire hyper compact, de ses fines et ultrafines, de son superplastifiant, il ne reste qu'un matériau aux qualités médiocres. Inversement, tous ces principes appliqués simultanément à la terre crue conduiraient à une amélioration de ses performances.

Vers l'atelier « Matière à Construire »

Les travaux présentés précédemment font régulièrement appel à des expériences simples pour illustrer le comportement granulaire ou colloïdal du matériau terre. L'ensemble des expériences a été rassemblé dans un atelier pédagogique intitulé « Grains de Bâisseurs », qui se trouve au centre de quatre sphères : la recherche, l'innovation, l'enseignement et la vulgarisation. Cette démarche est liée à la question de l'éducation, de la science et de la culture pour la construction durable. Il n'est pas possible de faire de la construction durable avec une culture de la non durabilité. Il est donc nécessaire d'innover dans l'enseignement, à la fois dans la forme et les contenus, pour former des êtres créatifs capables de relever les défis de la construction durable. L'approche phénoménologique de la matière permet à la fois l'innovation constructive, d'ouvrir des pistes de recherche et une meilleure transmission des connaissances. La manière dont l'atelier pédagogique « Grains de Bâisseurs » aborde la matière conduit naturellement à penser pouvoir reproduire l'expérience pour d'autres matériaux tels que le bois, le métal, les polymères, etc. Étrangement, la matière est aujourd'hui mal enseignée, alors même qu'elle apporte des clés fondamentales de compréhension de notre quotidien et de notre société. Face à l'originalité et aux potentialités de la démarche mise en œuvre dans l'atelier pédagogique, on peut imaginer un lieu exclusivement consacré à l'exploration de la matière s'inspirant et approfondissant le modèle que constitue « l'embryon » du projet « Grains de Bâisseurs ».

Un premier modèle : l'Exploratorium de San Francisco

Dans la famille de la muséologie scientifique, l'Exploratorium de San Francisco est un projet hors norme. A ce titre, il constitue une source d'inspiration pour ce qui pourrait devenir une sorte de plateforme pédagogique d'exploration de la matière. L'Exploratorium se présente comme un immense hangar dans lequel les différentes manipulations sont installées, dans une scénographie très ouverte avec peu de cloisonnements ou de salles distinctes. L'endroit est grand, d'aspect brut (sols en béton, poutrelles métalliques grises, préfabriqués de chantier pour l'administration, etc.), sonore, bruyant (ce qui est renforcé par la zone cafétéria, simplement séparée des installations par des cordes symboliques). Il ressemble davantage à une usine qu'à un musée. Les explications textuelles sont limitées au minimum, quand elles existent. Des œuvres d'artistes, intégrées aux espaces de manipulations, ne sont pas identifiées en tant que telles, sauf exception.

Un projet unique au monde pour comprendre la matière

Face au paradigme actuel du développement durable, il est essentiel de changer le rapport de l'homme à la matière. Une utilisation plus intelligente des matières premières implique de mieux les connaître et de mieux les comprendre. L'atelier « Matière à Construire » est né de cette idée. Il s'agit de penser un lieu exclusivement dédié à l'exploration de la matière pour la construction et l'architecture. Actuellement, aucun musée scientifique n'est axé exclusivement sur ce thème. La façon de l'aborder, qui consiste à « lever le voile sur la matière », est, elle aussi, originale.

Pour le physicien et le chimiste, la matière est la substance des choses. Pour le constructeur, c'est la matière première non travaillée, dans l'état où elle est disponible avant d'entrer dans un cycle de fabrication de produit (ex : les roches, la terre, le pétrole, le minerai de fer, l'arbre, etc.). Cette matière prélevée dans le milieu naturel est progressivement élaborée pour devenir un matériau destiné à la construction, puis un produit répondant à un usage dans le bâtiment. Dans un monde où nous utilisons et consommons des produits sans vraiment connaître leur nature et ce qui les a précédés, il semble judicieux de donner des éléments de compréhension de la nature intrinsèque et de l'origine de la matière.

Nous percevons ordinairement les différences des matériaux par leurs qualités sensorielles telles que la couleur, le grain, la texture, la sonorité, la réactivité au toucher, l'odeur, etc. Pourtant, si nos sens nous permettaient de « voir au cœur de la matière », nous découvririons une diversité de formes, d'édifices, de structures internes beaucoup plus vaste que ce que nous pouvons imaginer. C'est cette pluralité « d'architecture » de la matière qu'il est intéressant de mettre en lumière. La matière se compose d'éléments de différentes tailles, de différentes formes, de différents types qui sont liés entre eux par différents « assemblages ». Construire, c'est agréger ensemble (latin : cum-struere). La matière est donc construite.

Les diverses « stratégies » qu'elle adopte pour résister aux contraintes extérieures sont souvent très différentes. Dans les métaux, les atomes sont liés entre eux par des liaisons chimiques extrêmement fortes. Alors qu'ils étaient encore mal connus, les cristallographes prévoient des résistances à la déformation beaucoup plus élevées que celles obtenues dans la réalité. On a découvert par la suite que ces propriétés sont fortement limitées par la présence de défauts dans la matière. À l'inverse, la résistance du bois, dont les molécules sont liées entre elles par des liaisons beaucoup plus faibles, repose sur une organisation atomique très complexe. Ce matériau possède plusieurs types de structures à différentes échelles : c'est l'astuce qu'a trouvée la nature pour fabriquer un matériau qui, à poids égal, est aussi résistant que les meilleurs métaux. Par exemple, on obtient une bonne résistance à la cassure en mélangeant des fibres rigides avec une matrice plus molle. Le cas des bétons est lui aussi très étonnant : un béton est un ensemble de grains de tailles très dispersées qui ne sont pas liés entre eux par des liaisons chimiques. C'est un matériau divisé ! Pourtant, on est capable aujourd'hui d'agencer tous ces grains entre eux dans des configurations spatiales qui permettent d'approcher la résistance de l'acier.

Il s'agit donc d'une part de permettre de tisser des liens entre la microstructure de la matière et les problématiques structurelles à l'échelle d'un bâtiment et d'autre part de mettre en lumière la nature intrinsèque de la matière et de ses mécanismes internes pour comprendre clairement comment elle fonctionne. Il faut effacer les zones d'ombre vis-à-vis

desquelles l'étudiant, le constructeur ou le chercheur ne pensent pas à se poser des questions. En donnant une vision limpide de ce qu'est la matière et des processus qui se déroulent en son sein, on permet une plus grande clarté d'esprit du futur bâtisseur. Dans le meilleur des cas, on pourrait espérer qu'elle se transforme en « clairvoyance » et lui permette d'imaginer ses propres solutions.

Vulgarisation, enseignement, recherche et innovation

Dans ce projet réside la volonté de faire davantage que de la vulgarisation, en permettant l'approfondissement des connaissances afin de constituer un véritable enseignement, et ceci à plusieurs niveaux (écoles, collèges, lycées, enseignement supérieur). Le choix de l'environnement didactique mis en place est, évidemment, au centre du projet. Le thème principal (la matière) doit être mis en valeur. Une réflexion particulière doit être menée afin que le matériel, le design, l'architecture du lieu ne prenne pas le dessus sur la matière que l'on observe. Entre l'atelier (lieu de pratiques) et le musée (lieu d'informations et de connaissances), un équilibre subtil est à trouver. L'utilisateur du lieu doit alternativement être en situation d'écoute et d'expérimentation. L'interactivité est recherchée. Toutefois le mot « interactif », dans le langage de la muséologie contemporaine, désigne trop souvent une interaction avec le virtuel en plaçant le visiteur dans la sphère de l'informationnel et du communicationnel. Dans notre vision, il s'agit d'une interaction avec la matière et le réel. Un basculement doit s'opérer entre la fascination pour la machine, l'informatique, le « high-tech », le virtuel et les techniques et la fascination pour la matière, la nature et le réel dans ce qu'ils ont d'étrange, de surprenant, voire d'incompréhensible. Tout repose sur l'art de rendre émouvant l'observation du commun et de l'ordinaire. Le musée scientifique, ainsi envisagé, se rattache quelque part à l'idée d'un renversement des valeurs.

Expliquer un phénomène physico-chimique complexe à un profane est un tour de force qui nécessite que les notions soient parfaitement limpides dans la tête du chercheur : claires comme de l'eau de roche ! Le chercheur, pour être un bon vulgarisateur, doit réaliser un travail de simplification et d'épuration des concepts et du langage. Il vulgarise d'abord pour lui-même. Des associations d'idées, qu'il n'avait pas faites, apparaissent : la découverte de nouvelles techniques ou la production de nouvelles connaissances peuvent découler d'une pratique pédagogique innovante. A ce titre, l'enseignement et la recherche sont liés. C'est un des socles de la Cité de la Matière. La vulgarisation est primordiale entre professionnels ou chercheurs aux spécialités différentes : l'architecte, qui découvre les notions du physicien de la matière, innove. La vulgarisation permet un accès direct, immédiat, à un ensemble de concepts fondamentaux. C'est une base solide d'échange interdisciplinaire entre spécialistes.

Il est probable qu'un tel projet, axé sur l'émerveillement pour la matière dans ce qu'elle a de plus simple et de plus commun (l'eau, la terre, le sable, le bois, etc.), porte en lui une nouvelle conception de l'idée de progrès et de ce qui est « à la pointe ». Il serait particulièrement intéressant qu'il amène à repenser l'idée d'innovation dans un cadre où celle-ci ne repose plus sur la découverte d'un matériau de synthèse aux caractéristiques exceptionnelles, mais une innovation qui consiste en une redécouverte du fonctionnement et du génie des matériaux naturels. Ce lieu pourrait donner la possibilité à son public (professionnels, chercheurs, enseignants, étudiants, scolaires, grand public, etc.) de mettre en réseau (à l'inverse d'un cloisonnement) des connaissances axées sur le génie de la simplicité, pour produire d'une autre façon, innovante dans sa simplicité et sa rationalité.

Sur ce point, l'exemple de « Grains de Bâtisseurs » est tout à fait significatif. La question « comment ces grains tiennent ensemble » amène à voir le monde comme une matière divisée qui « tient » par association de différentes forces. Quelles sont ces forces qui font « tenir » la matière, telle est la grande interrogation du physicien. Le lien avec l'architecture tient au basculement qui peut s'opérer dans les logiques constructives grâce à cette vision du physicien. La question de l'ingénieur « à combien ça résiste » est substituée par « pourquoi ça résiste ». De nouvelles solutions constructives en découlent tout naturellement.

Bibliographie

1. Abdelmoula, M., Trolard, F., Bourrié, G., Génin, J.-M.R., 1998. Evidence of the Fe(II)–Fe(III) green rust 'fougerite' mineral occurrence in a hydromorphic soil and its transformation with depth. Hyperfine Interactions, 112, 235–238.
2. Abdelmoula, M., Refait, Ph., Drissi, S.H., Mihe, J.P., Génin, J.-M.R., 1996. Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in NaHCO₃ and (NaHCO₃ + NaCl) solutions. Corrosion Science, Vol. 38, No. 4, pp. 623-633.
3. Abend, S., Lagaly, G., 2000. Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. Applied Clay Science, Volume 16, Issues 3-4, Pages 201-227
4. Alkan, M., Demirbas, O., Dogan, M., 2005. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. Microporous and Mesoporous Materials, 83, 51–59.
5. Allen, L. H., Matijevic, E., 1969. Stability of Colloidal Silica: I. Effect of Simple Electrolytes. J. Colloid Interface Sci. 31, 287.
6. Amacher, M.C., Henderson, R.E., Breithaupt, M.D., Seale, C.L., LaBauve, J.M., 1990. Unbuffered and buffered salt methods for exchangeable cations and effective cation-exchange capacity. Soil Sci. Soc. Am. J., 54, 1036-1042.
7. Anderson, S.J., Sposito, G., 1991. Cesium adsorption method for measuring accessible structural surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 55, 1569-1576.
8. Andreola, F., Castellini, E., Manfredinia, T., Romagnoli, M., 2004. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. Journal of the European Ceramic Society 24, 2113–2124.
9. Aylmore, L.A.G., Quirk, J.P., 1971. Domains and quasicrystalline regions in clay Systems. Soil Sci. Soc. Am. Proc, 35 : 652-654.
10. Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1998. Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite. J. Colloid Interface Sci. 202,195.
11. Avena, M.J., Mariscal, M.M., De Pauli, C.P., 2003. Proton binding at clay surfaces in water. Appl. Clay Sci. 24, 3–9.
12. Baghdadi, H.A., Sardinha, H., Bhatia, S.R., 2005. Rheology and Gelation Kinetics in Laponite Dispersions Containing Poly(ethylene oxide). Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 43, Issue 2, pages 233–240.
13. Baird, J.C., Walz, J.Y., 2006. The effects of added nanoparticles on aqueous kaolinite suspensions: I. Structural effects. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 297, Issue 1, Pages 161-169.
14. Baird, J.C., Walz, J.Y., 2007. The effects of added nanoparticles on aqueous kaolinite suspensions: II. Rheological effects. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 306, Issue 2, Pages 411-420.
15. Balzera, B., Gauckler, L.J., 2003. Novel Colloidal Forming Technique: Direct Coagulation Casting. Handbook of Advanced Ceramics, Chapitre 5.5, Pages 435-458.
16. Barron, V., and Torrent, J., 1996. Surface Hydroxyl Configuration of Various Crystal Faces of Hematite and Goethite. J. Colloid Interface Sci. 177, 407.
17. Bailey, J.K, Brinker, C.J., Mecartney, M.L., 1993. Growth Mechanisms of Iron Oxide Particles of Differing Morphologies from the Forced Hydrolysis of Ferric Chloride Solutions. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 157, Issue 1, Pages 1-13.
18. Benna M., Khir-Arigoib N., Magnin A., Bergaya F., 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. in J. Colloid Interface Sci., 218, p. 442–455.
19. Beene, G. M., Bryant, R., Williams, D. J. A., 1991. Electrochemical Properties of Illites. J. Colloid Interface Sci. 147, 358.
20. Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M. 2006 Cation and anion exchange. in: Handbook of Clay Science, (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 979–1001.
21. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. Clays in industry. in: Handbook of Clay Science, (F. Bergaya, & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 979–1001.
22. Besra, L., Sengupta, D.K., Roy, S.K., Ay, P., 2004. Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension. Separation and Purification Technology 37, 231–246.

23. Bérubé, Y.G., de Bruyn, P.L., 1968a. *Adsorption at the Rutile-Solution Interface I. Thermodynamic and Experimental Study*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 27, No. 2, pages 305-318.
24. Bérubé, Y.G., de Bruyn, P.L., 1968b, *Adsorption at the rutile-solution interface: II. Model of the electrochemical double layer*. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 28, Issue 1, 92-105
25. Bleam, W.F., 1990. *The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates*. Clays Clay Miner. 38, 527–536.
26. Bolland, M.A., Posner, A.M. and Quirk, J.P., 1980. *pH-independent and pH-dependent surface charges on kaolinite*. Clays Clay Min. 28, 412-418.
27. Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M., 2007. *Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite*. J. Colloid Interface Sci. 312, 297-310.
28. Boyle, M.J., (dir.) 2002. *Guide for selecting proportions for no-slump concrete*. ACI 211.3. Farmington Hills (MI). American Concrete Institute.
29. Brady, P. V., Cygan, R. T., and Nagy, K. L., 1996. Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge. J. Colloid Interface Sci. 183, 356.
30. Brigatti, M.F., Galán, E. & Theng, B.K.G., 2006. *Structures and mineralogy of clay minerals*. 1. in Handbook of Clay Science, (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, p. 19.
31. Breeuwsma, A., Lyklema, J., 1971. *Interfacial electrochemistry of haematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*. Discuss. Faraday Soc., 52, 324-333.
32. Castellini, E., Lusvardi, G., Malavasi, G., Menabue, L., 2005. *Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite*. Journal of Colloid and Interface Science 292, 322–329.
33. Chan, D.Y.C., Pashley, R.M., Quirk, J.P., 1984. *Surface potentials derived from co-ion exclusion measurements on homoionic montmorillonite and illite*. Clays Clay Miner., 32: 131-138.
34. Chandradass, J., Kim, K.H., Bae, D.S., Prasad, K., Balachandar, G., Divya, S.A., Balasubramanian, M., 2009. *Starch consolidation of alumina: Fabrication and mechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society 29, 2219–2224.
35. Chapman, D.L., 1913. *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity*. Phil. Mag., 25, p. 475.
36. Chen, Y., Xie, Z., Yang, J., Huang, Y., 1999. *Alumina casting based on gelation of gelatine*. J. Eur. Ceram. Soc., 19, 271–275.
37. Childs, C.W., 1992. *Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils*. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Volume 155, Issue 5, pages 441–448.
38. Christidis, E.G., Blum, A.E., Eberl, D.D., 2006. *Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites*. Applied Clay Science, 34, 125–138.
39. Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003. *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 664 pages.
40. Crutchfield, M.M., 1982. *Reversible deflocculation of clay slurries*. US Patent 4327189.
41. Crutchfield, M.M., Papanu, V.D., Warren, C.B., 1979. *Polymeric acetal carboxylates*. US Patent 4144226.
42. Cudennec, Y., Lecerf, A., 2003. *Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques*. C. R. Chimie 6, 437–444.
43. DARVAN® Dispersing Agents, http://www.rtvanderbilt.com/DARVAN_Dispersing_Agents_TDS_Web.pdf, technical data.
44. Davies, S.H.R., Morgan, J.J., 1989. *Manganese(II) oxidation kinetics on metal-oxide surfaces*. J. Colloid Interf. Sci. 129(1), 63–77.
45. Davis J. A., 1977. *Adsorption of Trace Metals and Complexing Ligands at the Oxide/Water Interface*. Stanford University, California, USA.
46. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. 1978. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computational of electrical double layer*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 63, Issue 3, 1 March 1978, Pages 480-499.
47. Davis, J. A., Leckie, J. O., 1978a. *Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface*. In Chemical Modeling in Aqueous Systems, pp. 299–317.
48. Davis J. A. and Leckie, J. O., 1978b. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions*. J. Colloid Interface Sci. 67, 90–107.
49. DeBoodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon A., (eds), 1990. *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Plenum, New York and London, pp. 598.

50. Delgado, A., Gonzalez-Caballero, F., Bruque, J.M., 1986. *On the Zeta Potential and Surface Charge Density of Montmorillonite in Aqueous Electrolyte Solutions*. J. Colloid Interface Sci., 113, 203.
51. Dequincey, O., Liewig, N., 2007. *Un coeur de fer*. <http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/>.
52. Drits, V. A., Eberl, D. D., and Srodon, J., 1998. *XRD Measurement of Mean Thickness, Thickness Distribution and Strain for Illite and Illite-Smectite Crystallites*. Clays Clay Min. 46, 38.
53. Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005a. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1. Literature review*. Journal of Colloid and Interface Science 289, 139–147.
54. Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005b. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations*. Journal of Colloid and Interface Science 289, 148–156.
55. Dumont, F., Ameryckx, G., Watillon, A., 1990. *Heterocoagulation between small and large colloidal particles. Part I. Equilibrium aspects*. Colloids and Surfaces, Volume 51, Pages 171-188.
56. Dumont, F., Warlus, J., Watillon, A., 1990. *Influence of the point of zero charge of titanium dioxide hydrosols on the ionic adsorption sequences*. Journal of Colloid and Interface Science. 138, 2, 543-554
57. Duran, J.D.G., Ramos-Tejada, M.M., Arroyo, F.J. Gonzalez-Caballero, F., 2000. *Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction*. J. Colloid Interface Sci. 229, 107.
58. Dzombak, D.A., Morel, F., 1990. Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. Wiley-Interscience, New York, 331 pp.
59. Eberl, D. D., Nueesch, R., Sucha, V., Tshipursky, S., 1998. *Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation*. Clays and Clay Minerals. Vol. 46, No. 1., 89-97.
60. Eggleston, C. M., 1999. *The surface structure of α -Fe₂O₃ (001) by scanning tunneling microscopy: Implications for interfacial electron transfer reactions*. Am. Mineral. 84, 1061–1070.
61. Eggleston, C.M., Hochella, M.F., 1992. *The structure of hematite {001} surfaces by scanning tunneling microscopy: Image interpretation, surface relaxation, and step structure*. American Mineralogist, Volume 77, pages 911-922.
62. Eggleston, C.M., Jordan, G., 1998. *A new approach to pH of point of zero charge measurement: Crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 62, Issue 11, Pages 1919-1923.
63. Eggleston, C.M., Stack, A.G., Rosso, K.M., Higgins, S.R., Bice, A.M., Boese, S.W., Pribyl, R.D., Nichols, J.J., 2003. *The structure of hematite (α -Fe₂O₃) (001) surfaces in aqueous media: Scanning tunneling microscopy and resonant tunneling calculations of coexisting O and Fe terminations*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 5, pp. 985–1000.
64. Eggleton, R.A., Fitzpatrick, R.W., 1988. *New data and a revised structural model for ferrihydrite*. Clays Clay Miner., 36, 111.
65. Enzweiler, J., Joekes, I., 1992. *Hetero- and Homocoagulation of Colloidal Gold and Iron Oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 150, Issue 2, Pages 559-566.
66. Farmer, V. C., 1978. *Water on particle surfaces*. in The Chemistry of Soil Constituents, D. J. Greenland and M. H. B. Hayes, eds., Wiley, New York, 405-448.
67. Feder, F., 2001. *Dynamique des processus d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes*. Thèse dirigée par Bourrié, G., et Trolard, F., faculté aix-Marseille III, 208 p.
68. Feder, F., Trolard, F., Klingelhöfer, G., Bourrié, G., 2005. *In situ Mössbauer spectroscopy: evidence for green rust (fougérite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth*. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 4463–4483.
69. Flatt, R.J., 1999. *Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions*. Thèse EPFL, n° 2040, Dir.: Heinrich Hofmann.
70. Flatt, R.J., Martys, N.S., Bergström, L., 2004. *The Rheology of Cementitious Materials*. MRS Bulletin, Materials Research Society, Vol. 29, No. 5, pp. 314-318.
71. Fokkink L.G. J., De Keizer, A., Lyklema, J., 1989. *Temperature Dependence of the Electrical Double Layer on Oxides: Rutile and Hematite*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 127, No. 1, p°116.
72. Follett, E. A. C., 1965. *The retention of amorphous, colloidal 'ferric hydroxide' by kaolinites*. J. Soil Sci. 16, 334-341.
73. Fontaine, L., 2004. *Cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction*. Mémoire du DPEA, ENSAG Grenoble 118.
74. Forano, C., 2004. *La famille des hydroxydes doubles lamellaires*. Colloque de l'académie des sciences « Biogéochimie du cycle du fer. Rouilles vertes et fougérite. », académie d'agriculture de France.

75. Franks, G.V., 2002. *Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 249, Issue 1, Pages 44-51.
76. Frank, H.S., 1964. *Solvent Models and the Interpretation of Ionization and Solvation Phenomena*. in Chemical Physics of Ionic Solutions (B. E. Conway and R. G. Barradas, Eds.), Wiley, New York, p. 53.
77. Furusawa, K., Anzai, C., 1992. *Heterocoagulation behaviour of polymer latices with spherical silica*. Colloids and Surfaces, 63,103-111.
78. Furusawa, K., Velev, O.D., 1999. *Electrokinetic behavior in synthetic process of composite particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 159, 359-371.
79. Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.J., 2003. *Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: An experimental and modeling study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 5, pp. 967-983.
80. Gardolinski, J. E.; Wypych, F and Cantão, M. P. 2001. *Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia*. Quim. Nova, Vol. 24, No. 6, 761-767.
81. Gauckler, L.J., Graule, T.J., Baader, F.H., 1999. Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions. Mater. Chem. Phys. 61: 78-102.
82. Génin, J.-M.R., Abdelmoula, M., Ruby, C., Upadhyay, C., 2006. *Speciation of iron; characterisation and structure of green rusts and FeII-III oxyhydroxycarbonate fougérite*. C. R. Geoscience 338, 402-419.
83. Génin, J.-M.R., Aïssa, R., Génin, A., Abdelmoula, M., Benali, O., Ernstsén, V., Ona-Nguema, G., Upadhyay, C., Ruby, C., 2005. *Fougérite and FeII-III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)(2+x)*. Solid-State Sci. 7, 545-572.
84. Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1987. *Effect of Saturating Cation, pH, and Aluminum and Iron Oxide on the Flocculation of Kaolinite and Montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, Vol. 35, No. 3, 220-227.
85. Gouy, G., 1910. *Sur la constitution de la charge électrique a la surface d' un électrolyte*. Ann. Phys., Serie 4, 9, 451.
86. Gouy, G., 1917. *Sur la fonction électrocapillaire*. Ann. Phys., Paris, 7, pp. 129-184
87. Greenland, D.J., 1975. *Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes*. Clay Minerals 10, 407-416.
88. Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
89. Gupta, R.K., Ghosh, K., Dong, L., Kahol, P.K., 2011. *Structural and magnetic properties of phase controlled iron oxide rods*. Materials Letters 65, 225-228.
90. Gupta, V., Miller, J. D., 2010. *Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles*. Journal of Colloid and Interface, Volume 344, Issue 2, 15, Pages 362-371.
91. Gürel, S.B., Altun, A., 2009. *Reactive alumina production for the refractory industry*. Powder Technology 196, 115-121.
92. Guyon E., Troadec J. P., 1994. *Du sac de billes au tas de sable*. Editions Odile Jacob, Paris.
93. Hagerman, A.E., 2011. *Tannin Handbook*, pdf version, <http://www.users.muohio.edu/hagermae/>, Oxford.
94. Hang, P.T., Brindley, G.W., 1970. *Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities*. Clays and Clay Minerals, Vol. 18, pp. 203-212.
95. Hansen, H.C.B., 2004. *Rouilles vertes et réduction de polluants*. Colloque de l'académie des sciences « Biogéochimie du cycle du fer. Rouilles vertes et fougérite. », académie d'agriculture de France.
96. Hayes, K. F., Leckie, J. O., 1987. *Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces*. J. Colloid Interface Sci. 115, 564-572.
97. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007. *Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 5913-5933.
98. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Bolt, G. H., 1989a. *Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants*. J. Colloid Interface Sci. 133, 91.
99. Hiemstra, T., de Wit, J. C. M., van Riemsdijk, W. H., 1989b. *Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach II. Application to Various Important (Hydr)oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 133, No. 1, p105.
100. Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., 1996. *A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model*. J. Colloid Interface Sci. 179, 488-508.

101. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2009. *A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density.* *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4423–4436.
102. Hogg, R., Healy, T.W., Fuerstenau, D.W., 1966. *Mutual coagulation of colloidal dispersions.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 62, 1638.
103. Horisberger, M., Rosset, J., 1977. *Colloidal gold, a useful marker for transmission and scanning electron microscopy.* *J. Histochem Cytochem.* 25(4), 295-305.
104. Houben H., Guillaud H., 1995. *Traité de construction en terre.* Ed. Parenthèses.
105. Hsi, C.-K. D., Langmuir, D., 1985. *Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model.* *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1931–1941.
106. Huang, P. M., 1980. *Adsorption processes in soil.* In: Hutzinger, O. (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, part A, Springer-Verlag, Berlin, pp. 47-49.
107. Huang, R M., 1990. *Organo-alumino polymer associations and their significance in soil and environmental sciences.* In De Boedt et al. (eds), *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Plenum, New York and London, p. 179.
108. Hu, Y., Liu, X., Xu, Z., 2003. *Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite.* *Minerals Engineering*, Volume 16, Issue 3, Pages 219-227.
109. Illés, E., Tombácz, E., 2006. *The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles.* *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 115–123.
110. Islam, A.M., Chowdhry, B.Z., Snowden, M.J., 1995. *Heteroaggregation in colloidal dispersions.* *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 62, Issues 2-3, Pages 109-136.
111. Jackson, M.L., 1963. *Aluminium bonding in soils: a unifying principle in soil science.* *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 27, 1–10.
112. Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., 1998. *Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide.* *Chem. Rev.* 98, 2549–2585.
113. Janney, M.A., 1990. *Method for forming ceramic powders into complex shapes.* US Patent 4894194.
114. Janney, D.E., Cowley, J.M., Buseck, P.R., 2000. *Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite.* *Clays and Clay Minerals*, Vol. 48, No. 1, 111 – 119.
115. Jia, Y., Kanno, Y., Xie, Z.P., 2002. *New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alqinate.* *Journal of the European Ceramic Society* 22, 1911–1916.
116. Johnson, S.B., Franks, G. V., Scales, P. J., Boger, D. V., Thomas W. Healy, T. W., 2000. *Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions.* *Int. J. Miner. Process.* 58, 267–304.
117. Johnson, S.B., Russell, A.S., Scales, P.J., 1998. *Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions.* *Colloids Surf. A* 141, 119–130.
118. Johnson, S.B., Scales, P.J., Healy, T.W., 1999a. *The binding of monovalent electrolyte ions on α -alumina: I. Electroacoustic studies at high electrolyte concentrations.* *Langmuir* 15, 2836–2843.
119. Jolivet, J.-P., Henry, M., Livage, J., 1994. *De la solution à l'oxyde*, CNRS Edition, InterEditions, 387 pp.
120. Jorand, F., Ruby, C., 2006. *Biominéralisation bactérienne d'espèces réactives du fer : perspectives d'application en dépollution des sols. Cas des hydroxydes FeII - FeIII « rouille verte ».* Biodépollution et Environnement, Institut Pasteur, Paris.
121. Karim, M.J., Adams, W.A., 1984. *Relationships between sesquioxides, kaolinite and phosphate sorption in a catena of Oxisols in Malawi.* *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 406-409.
122. Kim, A.Y., Berg, J.C., 2000. *Fractal Heteroaggregation of Oppositely Charged Colloids.* *J. Colloid Interface Sci.* 229, 607.
123. Kim, A.Y., Hauch, K.D., Berg, J.C., Martin, J.E., Anderson, R.A., 2003. *Linear chains and chain-like fractals from electrostatic heteroaggregation.* *J. Colloid Interface Sci.* 260, 149.
124. Kjeldsen, A.M., Flatt, R.J., Bergström, L., 2006. *Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions.* *Cem. Concr. Res.* 36, 1231–1239.
125. Konan, K.L., Peyratout, C., Cerbelaud, M., Smith, A., Bonnet, J.P., Jacquet, A., 2008. *Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions.* *Applied Clay Science* 42, 252–257.
126. Kong, D., Yang, H., Wei, S., Li, D., Wang, J., 2007. *Gelcasting without de-airing process using silica sol as a binder.* *Ceram. Int.*, 33, 133–139.

127. Kummert, R., Stumm, W., 1980. *The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 75, Issue 2, Pages 373-385.
128. Kura, G., Ohashi, S., 1974. *Complex formation of cyclic phosphate anions with bivalent cations*. J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1605–1609.
129. Lagacherie, P., 1989. *Carte de France de l'hydromorphie à l'échelle des petites régions naturelles*. C.R. Acad. Agri. Fr., 75 (1), pp. 81-83.
130. Larrahondo, J.M., Choo, H., Burns, S.E., 2011. *Laboratory-prepared iron oxide coatings on sands: Submicron-scale small-strain stiffness*. Engineering Geology 121, 7–17.
131. Legros J.P., 2007. *Les Grands Sols du Monde*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 574 p.
132. Leong, Y.-K., Teo, J., Teh, E., Smith, J., Widjaja, J., Lee, J.-X., Fourie, A., Fahey, M., Chen, R., 2011. *Controlling attractive interparticle forces via small anionic and cationic additives in kaolin clay slurries*. Chemical Engineering Research and Design, In Press, Corrected Proof.
133. Letiec, J.M., 2005. *habitat léger de loisirs*. Ecole d'Architecture de Grenoble, Travail Personnel de Fin d'Études, 135 pages.
134. Letiec, J.M., Paccoud, G., 2006. *Pisé H₂O, De l'eau et des grains pour un renouveau du pisé en Rhône-Alpes*. CRAterre éditions, 36 pages.
135. Liu, H., Ma, M., Qin, M., Yang, L., Wei, Y., 2010. *Studies on the controllable transformation of ferrihydrite*. Journal of Solid State Chemistry, 183, 2045–2050.
136. Lövgren, L., Sjöberg, S., Schindler, P. W., 1990. *Acid/base reactions and Al(III) complexation at the surface of goethite*. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 1301–1306.
137. Lumsdon, D. G., Evans, L. J., 1994. *Surface complexation model parameters for goethite (α -FeOOH)*. J. Colloid Interface Sci. 164, 119–125.
138. Lyklema, J., 1984. *Points of zero charge in the presence of specific adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 99, Issue 1, Pages 109-117.
139. Ma, M., 2011. *The dispersive effect of sodium silicate on kaolinite particles in process water: implications for iron-ore processing*. Clays and Clay Minerals, v. 59, n°. 3, p. 233-239.
140. Ma, C., Eggleton, R.A., 1999a. *Cation exchange capacity of kaolinite*. Clays Clay Miner. 47, 174–180.
141. Ma, C., Eggleton, R.A., 1999b. *Surface layer types of kaolinite: a high resolution transmission electron microscope study*. Clays Clay Miner. 47, 181–191.
142. Madrid, L., Diazbarrientos, E., 1988. *Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent surface charge by a mathematical-model .1. Theory. 2. Application to mixtures of lepidocrocite and montmorillonite*. J. Soil Sci. 39(2), 215–225.
143. Majzlan, J., Mazeina, L., Navrotsky, A., 2007. *Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of lepidocrocite (γ -FeOOH)*. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 615–623.
144. Manceau, A., Nagy, K.L., Spadini, L., Ragnarsdottir, K. V., 2000. *Influence of anionic structure of Fe-Oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes*. J. Colloid Interf. Sci. 228, 306–316.
145. Margulies, L., Rozen, H., Nir, S., 1988. *Model for competitive adsorption of organic cations on clays*. Clays and Clay Minerals 36, 270–276.
146. Masschaele, K., Fransaer, J., Vermant J., 2009. *Direct visualization of yielding in model two-dimensional colloidal gels subjected to shear flow*. Journal of Rheology, Volume 53, Issue 6.
147. Matijevic, E., 1980. *Colloid chemical aspects of corrosion of metals*. Pure & Applied Chem. 52: 1129–1193.
148. Matijevic, E., Scheiner, P., 1978. *Ferric Hydrous Oxide Sols III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III)-Chloride-, Nitrate, and -Perchlorate Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 63, No. 3., p°509.
149. McBride, M. B., 1989. *Surface chemistry of soil minerals*. in Minerals in Soil Environments: 2nd ed., J. B. Dixon and S. B. Weed, eds., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 35-87.
150. McBride, M.B., 1997. *A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry*. Clays Clay Miner. 45, 598–608.
151. Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. Clays Clay Miner., 7, 317-327.

152. Melo, V. F. Singh, B., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., 2001. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 65, 4, 1324–1333.
153. Melton, E., Rand, B., 1977a. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions: II. Comparison of some laboratory and commercial kaolinite samples. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 60, Issue 2, 15, Pages 321-330.
154. Melton, E., Rand, B., 1977b. Particle Interactions in Aqueous Kaolinite Suspensions : III. Sedimentation Volumes. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 60, Issue 2, 15 June 1977, Pages 331-336.
155. Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A. A., Phillips, B.L., Parise, J. B., 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. Science 316, 5832, 1726-1729.
156. Millan, A.J., Moreno, R., Nieto, M.I., 2001. Aqueous injection moulding of alumina using agarose. Materials Letters 47 324–328.
157. Millot, G., 1979. Les argiles. Pour la science, n°20, juin, pp. 61-70.
158. Morel, J.-C., P'kla A., Di Benedetto, H., 2003. Essai in situ sur blocs de terre comprimée, Interprétation en compression ou traction de l'essai de flexion en trois points. Revue française de génie civil, Vol. 7, N° 2, pp. 221 - 237.
159. Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1989. Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 130, Issue 1, Pages 157-164.
160. Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2009. pH-mediated interfacial chemistry and particle interactions in aqueous muscovite dispersions. Chemical Engineering Journal, Volume 152, Issues 2-3, 15, Pages 406-414.
161. Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2011. Rheological behavior of muscovite clay slurries: Effect of water quality and solution speciation. International Journal of Mineral Processing, In Press, Corrected Proof.
162. Odom, I. E., 1984. Smectite clay minerals: Properties and uses. Philos. Trans. Royal Soc. London Ser. A 311, 391-409.
163. Ohtsubo, M., Yoshimura, A., Wada, S., Yong, R.N., 1991. Particle interaction and rheology of illite-iron oxide complexes. Clays and Clay Minerals, Vol. 39, No. 4, 347-354.
164. Okuda, S., Williamson, W. O., 1964. Spatial Relations Between Air Bubbles and Flocculated Kaolinite and Dickite. in Proceedings of the 12th National Conference on Clays and Clay Minerals, Pergamon, Oxford, p. 223.
165. Omatete, O.O., Janney, M.A., Strehlow, R.A., 1991. Gelcasting - A new ceramic forming process. Am. Ceram. Soc. Bull., 70(10), 1641-1649.
166. Omatete, O.O., Janney, M.A., Nunn, S.D., 1997. Gelcasting : From laboratory development toward industrial production. Journal of the European Ceramic Society, 17, Pages 407-413.
167. Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Géhin, A., Block, J.-C., Génin, J.-M.R., 2002. Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust Formation and Stabilization from Lepidocrocite Bioreduction. Environ. Sci. Technol. 36, 16.
168. Ong, B.C., Leong, Y.K., Chen, S.B., 2008. Yield stress-zeta potential relationship of oxide dispersions with adsorbed polyacrylate — Steric effect and zeta potential at the flocculated-dispersed transition state. Powder Technology 186, 176–183.
169. Onoda G.Y, De Bruyn P.L., 1966. Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface I. A kinetic study of adsorption. Surface Science, Volume 4, Issue 1, Pages 48-63.
170. Ortega, F.S., Valenzuela, F.A.O., Scuracchio, C.H., Pandolfelli, V.C., 2003. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams. Journal of the European Ceramic Society 23, 75–80.
171. Park, J., Regalbutto, J.R., 1995. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 175, Issue 1, Pages 239-252.
172. Parks, G.A., de Bruyn, P.L., 1962. The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem., 66, 967-973.
173. Penner, D., Lagaly, G., 2001. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. Applied Clay Science 19, 131–142.
174. P'kla, A., 2002. Caractérisation en compression simple des blocs de terre comprimée (BTC) : application aux maçonneries "BTC-Mortier de terre". Thèse, INSA Lyon, 242 p.
175. Pkla A., Mesbah A., Rigassi V., Morel J.C., 2003. Comparaison de méthodes d'essais de mesures des caractéristiques mécaniques des mortiers de terre. Materials and Structures, Vol. 36, pp. 108 – 117.
176. Peacock, C. L., Sherman, D.M., 2004. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS. Geochim. Cosmochim. Acta 68(12), 2623–2637.
177. Penners, N. H. G., Koopal, L.K., Lyklema, J., 1986. Interfacial Electrochemistry of Haematite (α -Fe₂O₃) : Homodisperse and Heterodisperse Sols. Colloids and Surfaces, 21, 457-468.

178. Porte, X., 2005. *Habiter léger - Une architecture du lien*. Ecole Nationale d'Architecture de Grenoble, 36 pages.
179. Prélot, B., Villiéras, F., Pelletier, M., Gérard, G., Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.J., Perrone, J., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Lefèvre, G., Mazerolles, L., Pastol, J.L., Rouchaud, J.C., Lindecker, C., 2003. *Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites*. Journal of Colloid and Interface Science 261, 244–254.
180. Qafoku, N.P., Van Ranst, E., Noble, A., Baert, G., 2004. *Variable Charge Soils: Their Mineralogy, Chemistry and Management*. Advances in Agronomy, Volume 84, Pages 159-215.
181. Rak, Z.S., 2001. *Advanced forming techniques in ceramics*. Klei Glas Keramiek 22, 4, 19-24.
182. Randall, S.R., Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V., 2001. *Sorption of As(V) on green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄·3H₂O) and lepidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy*. Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 65, Issue 7, Pages 1015-1023.
183. Rand, B., Melton, E., 1977. *Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions: I. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 60, Issue 2, 15, Pages 308-320.
184. Rand, B., Diz, H. M. M., Jiaju, Li., Inwang, I. B., 1988. *Deflocculation of kaolinitic clay suspensions by sodium silicate*. Sci. Ceram., 4, 231–236.
185. Rasa, M., Philipse, A.P., Meeldijk, J.D., 2004. *Heteroaggregation, reeptization and stability in mixtures of oppositely charged colloids*. Journal of Colloid and Interface Science 278, 115–125.
186. Rautureau, M., Caillère, S., Hénin, M., 1989. *Les argiles*. éd. Septima, Paris, 127 pp.
187. Reuss, F. F., 1809. *Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique*. Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, 2, 327-337.
188. Rivers, R.D., 1978. *Method of Injection Molding Powder Metal Parts*. US Patent 4133480.
189. Robert, M., 1996. *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Paris, Masson. 244 p.
190. Robert M., Tessier D., 1990. *Nouvelles données sur la genèse et l'organisation des argiles des sols. Relations avec les propriétés*. Mélanges offerts à Stéphane Hénin. Sol-Agronomie-Environnement, Orstom, Paris, 189 p.
191. Romagnoli, M., Andreola, F., 2007. *Mixture of deflocculants: A systematic approach*. Journal of the European Ceramic Society 27, 1871–1874
192. Ruellan, A., Dosso, M., 1993. *Regards sur le sol*. Editions Foucher et Aupelf, Paris – 192 pp.
193. Sacanna, S., Pine, D.J., 2011. *Shape-anisotropic colloids: Building blocks for complex assemblies*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 16, 96–105.
194. Santacruz, I., Nieto, M.I., Moreno, R., Ferrandino, P., Salomoni, A., Stamenkovic, I., 2003. *Aqueous injection moulding of porcelains*. Journal of the European Ceramic Society 23, 2053–2060.
195. Scales, P.J., Johnson, S.B., Healy, T.W., Kapur, P.C., 1998. *Shear yield stress of partially flocculated colloidal suspensions*. AIChE J. 44, 538–544.
196. Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. *Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 55, Issue 2, Pages 469-475.
197. Schroth, B.K., Sposito, G., 1997. *Surface charge properties of kaolinite*. Clays Clay Miner. 45, pp. 85–91.
198. Schudel, M., Behrens, S. H., Holthoff, H., Kretzschmar, R., Borkovec, M., 1997. *Absolute aggregation rate constants of hematite particles in aqueous suspensions: a comparison of two different surface morphologies*. J. Colloid Interface Sci. 196, 241–253.
199. Schwertmann, U., 1988. *Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments*. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), Iron in Soils and Clay Minerals. NATO ASI Series Reidel, Dordrecht, pp. 267– 308.
200. Schwertmann, U., Cambier, P., Murad, E., 1985. *Properties of goethites of varying crystallinity*. Clays Clay Mineral. 33, 369–378.
201. Schwertmann, U., Fechter, H., 1994. *The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite*. Clay Miner. 29, 87–92.
202. Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1972. *The transformation of lepidocrocite to goethite*. Clays and Clay Minerals, Vol. 20, pp. 151-158.
203. Secor, R.B., Radke, C.J., 1985. *Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles*. J. Colloid Interface Sci. 103, 237–244.

204. Song, F., Guana, J., Fana, X., Yan, G., 2009. Single-crystal star-like arrayed particles of hematite: Synthesis, formation mechanism and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 485, 753–758.
205. Sposito, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 234 pp.
206. Sposito, G., 1992. *Characterization of particle surface charge*. In: Buffle J, van Leeuwen, editors. *Environmental particles*. Chelsea, MI: Lewis Publ. p 291-314.
207. Stampfl, P.P., 1969. *Ein basisches eisen-II-III-karbonat in rost*. *Corros. Sci.*, 9, 185-187.
208. Stern, O., 1924. *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht*. *Z Elektrochem.*, 30, 508-516.
209. Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York.
210. Strauss, R., Brümmer, G. W., Barrow, N. J., 1997a. *Effects of crystallinity of goethite: I. Preparation and properties of goethites of differing crystallinity*. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 87–99.
211. Strauss R., Brümmer G. W., Barrow N. J., 1997b. *Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate*. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 101–114.
212. Sugimoto, T., Khan, M.M., Muramatsu, A., Itoh, H., 1993. *Formation mechanism of monodisperse peanut-type α -Fe₂O₃ particles from condensed ferric hydroxide gel*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 79, Issues 2-3, Pages 233-247.
213. Sugimoto, T., Wang, Y., Itoh, H., Muramatsu, A., 1998. *Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α -Fe₂O₃ particles*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 134, Issue 3, Pages 265-279.
214. Tardy, Y., 1993. *Pédrologie des Latérites et des Sols Tropicaux*. Masson, 460 p.
215. Tardy, Y., Nahon, D., 1985. *Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes; an approach to the mechanism of concretion formation*. *American Journal of Science*, Vol. 285, p.865-903
216. Tessier, D., 1990. *Behaviour and microstructure of clay minerals*. In DeBoodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon A. , (eds).. *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Plenum, New York and London, pp. 598.
217. Tessier, D., Berrier, J., 1979. *Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observations de sols humides soumis à différents pF*. *Science du sol* 1, 67-82.
218. Tewari, P.H., McLean, A.W., 1972. *Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 40, Issue 2, Pages 267-272.
219. Tewari, P.H., Campbell, A.B., 1976. *Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides*. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 55, Issue 3, Pages 531-539.
220. Theng, B.K.G., 1980. *Soils with variable charge*. *New Zealand Society of Soil Science*, 448 pages.
221. Theng, B. K. G., 1979. *Formation and properties of clay-polymer complexes*. *Developments in soil science*, 9, XII, pp. 362.
222. Thiessen, P.A., 1942. *Wechselseitige adsorption von kolloiden*. *Zeit. Electrochem.*, Bd. 48, p. 675-681.
223. Tombacz, E., Szekeres, M., 2004. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions : the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. in *Applied Clay Science*, 27, p. 75– 94
224. Tombacz E., Szekeres M., 2006. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. in *Applied Clay Science*, 34, p. 105– 124
225. Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F., 1999. *Layer charge and electrophoretic mobility of smectites*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 159, Issues 2-3, Pages 351-358
226. Thomas, P., 2006. Carrière de kaolin et altération des leucogranites de Ploemeur (56). <http://planet-terre.ens-lyon.fr/>
227. Tombácz, E. Libor, Zs., Illés, E. Majzik, A. Klumpp, E., 2004. *The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles*. *Org. Geochem.* 35, 257.
228. Torres Sanchez, R.M., Rouxhet, P.G., Stone, W.E.E., Herbillon, A.J. 1990. *Interaction of stable and metastable monomeric iron(III) species with a kaolinitic soil clay*. In De Boodt et al. (eds), *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Plenum, New York and London, p. 105.
229. Touret, O., Pons, C.H., Tessier, D., Tardy, Y., 1990. *Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau*. *Clay Miner.*, 25 : 217-233.
230. Trolard, F., 2006. *Fougerite: From field experiment to the homologation of the mineral*. *C. R. Geoscience* 338, 1158–1166.

231. Trolard, F., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B., Génin, J.-M.R., 1996. *Mise en évidence d'un constituant de type « rouilles vertes » dans les sols hydromorphes – Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la « fougérite »*. C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 323, 1015–1022.
232. Trolard, F., Bourrié, G., 2005. *La couleur de peau de la Terre et l'histoire particulière des sols bleus*. Echos science, numéro 2, p°10-12.
233. Trolard, F., Tardy, Y., 1987. *The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size*. Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 51, Issue 4, p° 945-957.
234. Tsui, E.M., Cortalezzi, M.M., Wiesner, M.R., 2007. *Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors*. Journal of Membrane Science, Volume 306, Issues 1-2, Pages 8-15
235. Turkevich J., 1985. *Colloidal Gold Part II: Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties*. *Gold Bulletin*. vol. 18, pp.125 – 131.
236. Van Damme, H., Lemaire, E., Levitz, P., 1991. *La physique de la boue*. Pour la science, n°167, 82-90
237. Van Damme, H., 2002. *L'eau et sa représentation*, dans Mécanique des sols non saturés, Coussy et Fleureau (dir.), Hermès-Lavoisier, coll. « Mécanique et ingénierie des matériaux », Paris, 2002, 23-68.
238. Van Geen, A., Robertson, A. P., Leckie, J. O., 1994. *Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters*. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2073–2086.
239. Van Olphen, H., 1963. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
240. Van Raij, B., Peech, M., 1972. *Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 587-593.
241. Venema, P., Hiemstra, T., Weidler, P. G., Van Riemsdijk, W. H., 1998. *Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides*. J. Colloid Interface Sci. 198, 282–295.
242. Vidal H., 1963. *La terre armée*. Ouvrage paru en 1963 non identifié
243. Vidal H., 1972. *La terre armée*. Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics, supplément au n°299.
244. Villalobos, M., Antelo, J., 2011. *A unified surface structural model for ferrihydrite: proton charge electrolyte binding, and arsenate adsorption*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 27(2) 139-151.
245. Villalobos, M., Cheney, M.A., Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. *Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability*. Journal of Colloid and Interface Science 336, 412–422.
246. Villalobos, M., Leckie, J. O., 2000. *Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions*. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3787–3802.
247. Vysostskii, G.N., 1905. *Gley*. Pochvovedeniye 4, 291–327.
248. Walker, P.J., 2004. *Strength and erosion characteristics of earth blocks and earth block masonry*. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 16, N° 5, pp. 497 - 506,
249. Wan, J., Tokunaga, T. K., 1998. *Measuring Partition Coefficients of Colloids at Air-Water Interfaces*. Environ. Sci. Technol. 32, 3293-3298.
250. Wan, J., Tokunaga, T.K., 2002. *Partitioning of clay colloids at air-water interface*. J. Colloid Interface Sci. 247, 54–61.
251. Vandeperre, L.J., De Wilde, A.M., Luyten, J., 2003. *Gelatin gelcasting of ceramic components*. Journal of Materials Processing Technology, 135, 312–316.
252. Wiese, G.R., Healy, T.W., 1975. *Heterocoagulation in Mixed TiO₂-Al₂O₃ Dispersions*. J. Colloid Interface Sci., 52, 458.
253. Williams, D.J.A., Williams, K.P., 1978. *Electrophoresis and zeta potential of kaolinite*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 65, Issue 1, Pages 79-87.
254. Xie, Z.P., Wang, X., Jia, Y., Huang, Y., 2003. *Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alqinate*. Materials Letters 57, 1635– 1641.
255. Xuan, S., Fang, Q., Hao, L., Jiang, W., Gong, X., Hua, Y., Chen, Z., 2007. *Fabrication of spindle Fe₂O₃@polypyrrole core/shell particles by surface-modified hematite templating and conversion to spindle polypyrrole capsules and carbon capsules*. Journal of Colloid and Interface Science 314, 502–509.

-
256. Yates, D. E., 1975. *The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface*. Ph.D. Thesis. University of Melbourne, Melbourne, Australia.
257. Yong, R. N., Ohtsubo, M., 1987. *Interparticle action and rheology of kaolinite-amorphous iron hydroxide (ferrihydrite) complexes*. Applied Clay Science, Volume 2, Issue 1, Pages 63-81.
258. Yopps, J.A., Fuerstenau, D.W., 1964. *The Zero Point of Charge of Alpha-Alumina*. J. Colloid Sci. , 19, 61.
259. Yu, T.R., 1997. *Chemistry of Variable-Charge Soils*. Oxford University Press, Oxford-New York, pp. 505.
260. Zhang, Y., Charlet, L., Schindler, P.W., 1992. *Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite (γ -FeOOH)*. Colloids Surf. 63(3-4), 259-268.
261. Zeltner, W. A., Anderson, M. A., 1988. *Surface charge development at the goethite/aqueous solution interface: Effects of CO₂ adsorption*. Langmuir 4, 469-474.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : ANGER

DATE de SOUTENANCE : 20/12/2011

Prénoms : Romain, Paul-Marie

TITRE : Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2011-ISAL-0000

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME :

La terre crue est un des matériaux les plus utilisés au monde pour bâtir. Chaque terre est un mélange de grains de différentes tailles (cailloux, graviers, sables, silts et argiles) en proportions variées. Les particules les plus fines, qui constituent le liant du matériau, se différencient des autres grains par leur petite taille, à laquelle est associée des propriétés colloïdales lorsqu'elles sont mélangées à l'eau. L'argile, au sens granulométrique (particules inférieures à deux microns), contient généralement un mélange d'argiles, au sens minéralogique (phyllosilicates hydratés), d'oxydes de fer, d'aluminium et de silicium. Pour comprendre ce matériau de construction, la terre est envisagée dans un premier temps comme une matière en grains. La physique des milieux granulaires secs et la physique des milieux granulaires humides sont explorées afin de décrire les comportements physiques de cette matière. Des techniques de construction innovantes, qui découlent de cette compréhension, sont présentées. Dans un deuxième temps, l'argile est envisagée comme une matière colloïdale. Comme beaucoup de systèmes naturels, le liant argileux est un mélange de particules aux propriétés de surface différentes, contenant à la fois des charges permanentes négatives et des charges variables avec le pH et la force ionique. Ces systèmes mixtes sont dits hétérocoagulés. Des pistes de recherche, qui découlent de cette compréhension, sont présentées.

MOTS-CLES :

Construction – terre – grains – argiles – oxydes – hétérocoagulation – rhéologie.

Laboratoires de recherche :

- Laboratoire MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon
- Laboratoire CRAterre – Unité de recherche AE&CC - ENSAG

Directeurs de thèse:

C. Olagnon	Professeur (INSA de Lyon)
H. Houben	Chercheur (CRAterre-ENSAG)

Président de jury :

Composition du jury :

P. Doat	Professeur (CRAterre-ENSAG)	
E. Guyon	Professeur (ESPCI ParisTech)	Rapporteur
H. Houben	Chercheur (CRAterre-ENSAG)	
R. Jantzen	Conseiller du Président (Universcience)	
Y. Jorand	Maître de conférences (INSA de Lyon)	
S. Maximilien	Maître de conférences HDR (INSA de Lyon)	
C. Olagnon	Professeur (INSA de Lyon)	
H. Van Damme	Professeur (ESPCI ParisTech)	Rapporteur