

Rhéologie de la pâte de calcite : une suspension minérale modèle

Résumé La calcite est un minéral omniprésent sur Terre et dans de nombreuses applications. Suspendue en solution aqueuse sous forme de petites particules de 100 nanomètres, elle forme un gel colloïdal au comportement de pâte, intermédiaire entre solide élastique et liquide visqueux. Caractériser son comportement mécanique, ou rhéologie, donne des informations cruciales sur les propriétés des surfaces minérales en solution, ou encore sur la structure et la physique complexe des gels colloïdaux.

Mots-clés Calcite, rhéologie, gel colloïdal, forces de surface.

Abstract Rheology of calcite paste: a model mineral suspension

Calcite is a mineral ubiquitous on Earth and in various applications. Suspending small 100 nanometer calcite particles in aqueous solution form a colloidal gel, behaving like a paste intermediate between an elastic solid and a viscous liquid. Characterizing its mechanical behavior, i.e. rheology, provides crucial information on the properties of mineral surfaces in solution, as well as on the structure and complex physics of colloidal gels.

Keywords Calcite, rheology, colloidal gel, surface forces.

Ciment à l'état frais, coulée de boue, pâte dentifrice... Tous ces fluides complexes ont en commun d'être des suspensions aqueuses de particules minérales, c'est-à-dire des grains minéraux d'une taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques millimètres, dispersés dans de l'eau. Si la majorité des minéraux introduits reste sous forme solide et suspendue, une petite partie se dissout, ce qui modifie la composition chimique de la solution aqueuse interstitielle, les interactions entre particules et *in fine* les propriétés mécaniques et d'écoulement de ces suspensions, aussi appelées propriétés rhéologiques. Nous avons étudié ce phénomène dans des suspensions de colloïdes (environ 100 nm de diamètre) de calcite, un minéral extrêmement répandu sur Terre.

Un minéral omniprésent

Le carbonate de calcium, en particulier sous la forme de calcite, qui correspond à une structure rhomboédrique (figure 1a), est un des minéraux les plus abondants sur Terre. On le trouve dans les roches calcaires comme la craie ou le marbre. Si sa chimie est reliée à celle de l'atmosphère par les réactions entre dioxyde de carbone, acide carbonique et ions hydrogénocarbonate (bicarbonate) et carbonate, elle reste relativement simple comparée à d'autres minéraux comme les argiles ou le ciment (aluminosilicates). C'est donc un matériau clé pour comprendre le comportement des réservoirs rocheux, que ceux-ci contiennent du pétrole à extraire ou qu'ils soient plutôt envisagés pour séquestrer du dioxyde

de carbone [1]. De plus, le carbonate de calcium est à l'origine de nombreux matériaux de construction, qu'il soit utilisé tel quel [2] ou incorporé comme poudre (figure 1b) dans la préparation par calcination de liants comme la chaux ou le ciment classique (ciment Portland). Les suspensions de calcite (figure 1c) se rencontrent aussi dans l'industrie papetière, dans les peintures, les produits d'entretien, comme le fameux blanc de Meudon, ou les cosmétiques comme le dentifrice. Des phénomènes reliés à ces applications, comme l'extraction de pétrole [3] ou la fracturation des roches [4], sont largement contrôlés par les propriétés des surfaces minérales de calcite en contact avec l'eau. Le projet européen NanoHeal [5], dans lequel ce travail s'est inscrit, s'est donc attaché à mieux comprendre les propriétés de ce minéral à l'échelle nanométrique, en combinant des approches expérimentales et de modélisation, en physique, chimie, géochimie et science des matériaux. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux propriétés de surface du carbonate de calcium qui influent sur les forces d'interaction entre grains suspendus en milieu aqueux [6] et affectent donc la façon dont les suspensions tiennent ou s'écoulent, c'est-à-dire ce que l'on appelle leur rhéologie.

La rhéologie, un outil pour sonder les interactions entre surfaces minérales

Le terme rhéologie vient du grec $\rho\epsilon\omega$, couler, et signifie l'étude des écoulements [7]. En pratique, il s'agit d'utiliser un rhéomètre, c'est-à-dire un instrument qui applique à un

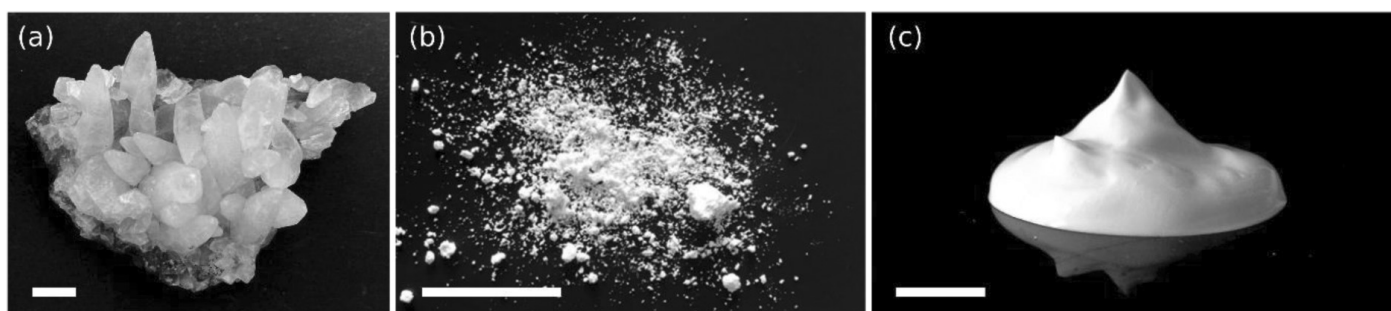
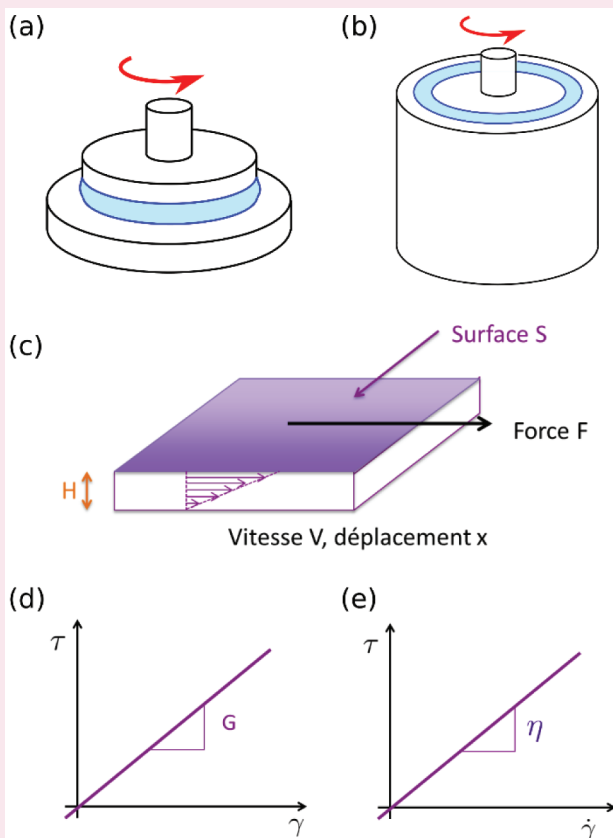


Figure 1 - Calcite sous forme de cristaux (a), de poudre (b) ou en suspension dans l'eau (c). Échelle : 1 cm pour les trois images.

Encadré

Mesures au rhéomètre

On place quelques millilitres ou dizaines de millilitres de suspension (en bleu sur les figures a et b) entre deux plans (a), ou dans l'entrefer séparant deux cylindres (b). L'un des plans (ou l'un des cylindres) est mis en rotation, de façon oscillatoire ou continue, et l'on caractérise la relation entre le couple appliqué et la rotation du plan. On en déduit les grandeurs pertinentes en rhéologie (figure c) car indépendantes de la géométrie : la contrainte (force par unité de surface) $\tau = F/S$ et la déformation $\gamma = x/H$ ou le taux de déformation $\dot{\gamma} = V/H$. Ce type de mesure permet par exemple de déterminer le module de cisaillement (module de Coulomb) d'un matériau élastique, qui relie linéairement contrainte et déformation ($G = \tau/\gamma$, figure d), ou encore la viscosité d'un fluide, qui relie contrainte de cisaillement et vitesse de déformation ($\eta = \tau/\dot{\gamma}$, figure e).



matériau fluide une contrainte (une force par unité de surface) et qui mesure sa déformation (voir encadré). On peut en déduire le module élastique de cisaillement d'un matériau (module de Coulomb) ou encore la viscosité d'un fluide.

Ainsi, pour des déformations très faibles, inférieures à 0,01 %, nos suspensions aqueuses de colloïdes (particules de taille inférieure au micron, un peu moins de 100 nm dans notre cas) de calcite présentent un module élastique (figure 2) compris entre 1 et 1 000 kPa (suivant la concentration). Elles se comportent donc comme des solides extrêmement souples, aussi appelés pâtes, puisqu'à titre de comparaison les modules élastiques du caoutchouc naturel, du verre ou de l'acier sont de l'ordre de 30 MPa, 30 GPa et 100 GPa, soit mille à un million de fois plus élevés !

Quelle est l'origine de cette élasticité ? Ce comportement « solide » (figure 3a) est observé à de faibles fractions volumiques, de l'ordre de 5 à 10 %, soit bien en dessous de ce qu'on appelle la concentration de blocage ou « jamming » (de l'ordre de 50 %), quand un empilement compact occupe

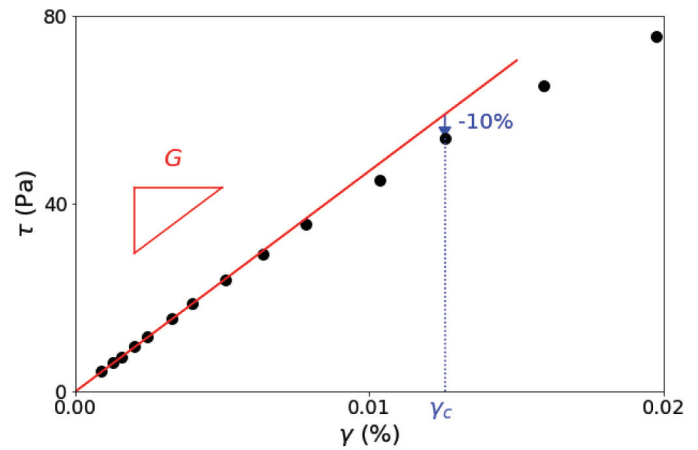


Figure 2 - Comportement élastique d'une suspension de calcite : dans une certaine gamme, la contrainte τ est proportionnelle à la déformation γ (mesures oscillatoires à 1 Hz, fraction volumique $\phi = 20\%$). On en déduit le module élastique de la pâte G , ici 0,5 MPa, ainsi que la fin du régime élastique, qui correspond ici à une déformation γ_c de 0,013 %.

tout l'espace comme les grains dans un tas de sable. Cela suggère que nous avons ici affaire à un gel colloïdal, c'est-à-dire un réseau de particules connectées par des forces attractives (figure 3b), avec des « mailles » remplies d'eau [8]. L'élasticité de la suspension est une conséquence immédiate des forces d'interaction attractives entre les grains minéraux. La mesurer est donc une façon indirecte d'étudier ces forces d'interaction quand la physico-chimie de la solution change. Nous avons ainsi pu mesurer et comprendre la variation du module élastique de la pâte lorsque l'on ajoute à la solution de faibles quantités d'hydroxyde de calcium (aussi appelée chaux éteinte). De façon surprenante, le module élastique G présente un minimum quand la concentration en ions calcium varie [9] (figure 4). Cela est dû à deux effets antagonistes (figure 3d). Quand la concentration en calcium Ca^{2+} en solution augmente, ces cations s'adsorbent de façon préférentielle sur les surfaces de calcite, dont la charge de surface effective augmente. Le calcium est donc ce que l'on appelle un ion déterminant le potentiel de ce minéral [6, 10-11]. Il en résulte une augmentation de la répulsion d'origine électrostatique entre particules, qui réduit le module élastique G . En parallèle, il existe un nuage de contre-ions négatifs proches des surfaces, dont l'épaisseur (longueur de Debye) détermine la portée des interactions électrostatiques répulsives [12]. Cette portée diminue avec la force ionique (phénomène d'écrantage), qui dépend des concentrations et de la valence des ions dissous et varie proportionnellement à la concentration en calcium. L'attraction due aux forces de van der Waals finit par l'emporter, comme nous l'avons montré en couplant des mesures de potentiel zêta et des calculs de spéciation chimique [9], résultant en une augmentation du module élastique G .

Au-delà du rôle spécifique des ions calcium et de la chaux, ce résultat est intéressant car il montre la robustesse du modèle classique d'interaction de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [12] pour décrire les forces entre surfaces minérales et le comportement macroscopique des suspensions. En effet, des forces non classiques sont parfois invoquées pour décrire ces interactions. D'une part, pour rapprocher les surfaces minérales qui sont hydrophiles, il faut expulser l'eau ou les ions hydratés qui sont présents à proximité. Cela crée une forte répulsion de courte portée (nanométrique) appelée force d'hydratation [13-14]. D'autre part,

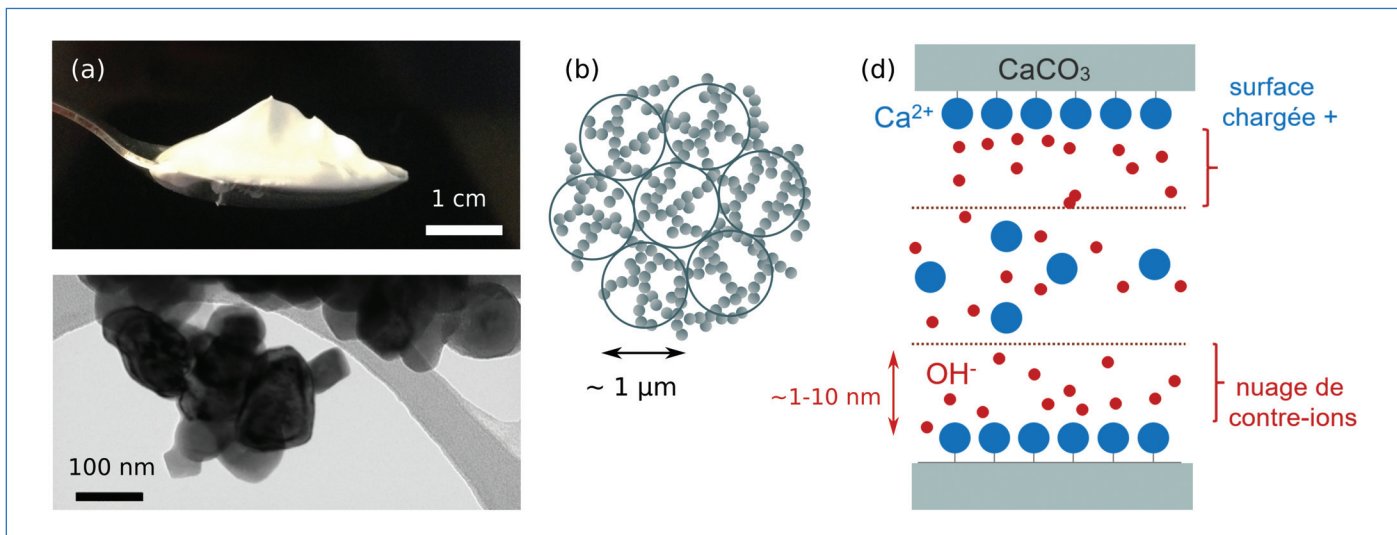


Figure 3 - Descente des échelles dans une suspension de colloïdes de calcite. À l'échelle macroscopique (a), la suspension est une pâte au comportement intermédiaire entre solide et liquide. Son élasticité est due à l'existence d'un réseau d'agrégats (flocs) d'environ $1 \mu\text{m}$ (b), eux-mêmes constitués de colloïdes (c) (70 nm de diamètre en moyenne, visibles ici en microscopie électronique). Les surfaces minérales des colloïdes (d), chargées positivement par adsorption des ions calcium, subissent une attraction de van der Waals et une répulsion d'origine électrostatique, dont la portée, de l'ordre de quelques nm, est donnée par l'épaisseur du nuage de contre-ions (ici majoritairement les ions hydroxyde quand la calcite est dispersée dans une solution de chaux).

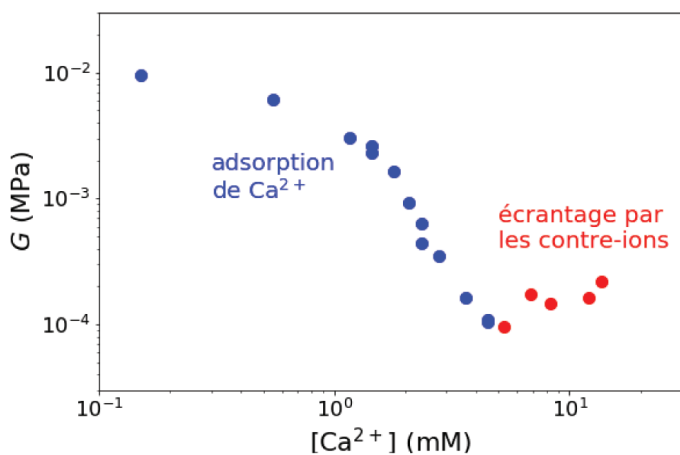


Figure 4 - Module élastique de la pâte G en fonction de la concentration en ions calcium $[\text{Ca}^{2+}]$ dans la solution interstitielle. Le minimum de G est dû à un maximum de la répulsion d'origine électrostatique.

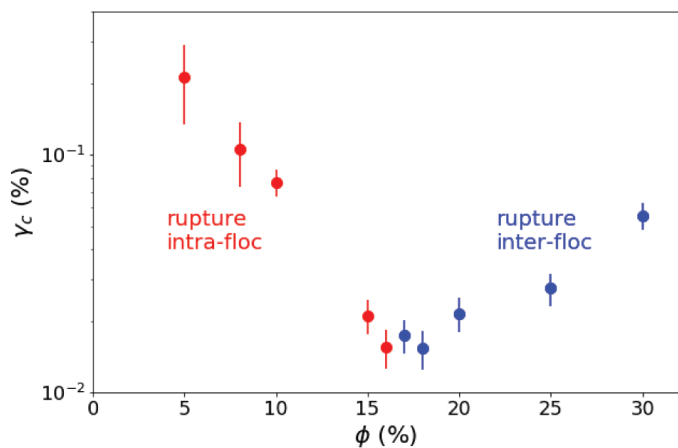


Figure 5 - Déformation critique γ_c caractérisant la fin du régime élastique, en fonction de la fraction volumique en calcite ϕ . Le minimum correspond à la transition entre les deux régimes d'élasticité prédits par Shih *et al.* [8].

la présence d'ions divalents comme le calcium peut provoquer des forces attractives de corrélation ionique, telles que celles à l'origine de la cohésion des argiles ou des ciments [15]. Pour déterminer les interactions entre surfaces de calcite, d'autres équipes de recherche réalisent des mesures directes en machine de force de surface (« surface force apparatus », SFA) [16-17] ou au microscope à force atomique (« atomic force microscope », AFM) [6, 14, 18-19]. Cependant, ces expériences sont délicates sur ce système réactif car les contraintes appliquées dans l'expérience ou le confinement entre les surfaces peuvent provoquer localement dissolution ou précipitation de la calcite [16-17]. Bien qu'obtenus de façon indirecte, nos résultats suggèrent que les forces atypiques mentionnées ci-dessus ne sont pas déterminantes pour les interactions entre colloïdes de calcite en suspension [9].

Structure d'un gel de calcite

Nous avons vu que l'existence de forces attractives, même faibles, est à l'origine de la formation d'un réseau de particules

de type gel. Mais les mesures rhéologiques peuvent nous donner plus d'informations sur la structure de ce réseau. Pour cela, nous avons soumis des suspensions de calcite de différentes concentrations à des oscillations de plus en plus grandes, afin de détecter leur limite d'élasticité, qui est atteinte pour un cisaillement de l'ordre de 0,01 à 0,1 % [20]. Nos résultats reportés sur la *figure 5* montrent que la déformation critique, caractérisant la fin du régime élastique, est minimale pour une fraction volumique de calcite intermédiaire de 17 %, alors que nous avons fait varier celle-ci entre 5 et 30 %. Ce résultat, qui pourrait sembler surprenant au premier abord, avait été prédit par la théorie classique d'élasticité des gels fractals de Shih *et al.* [8], mais jamais vérifié auparavant. Dans ce modèle, le gel fractal est vu comme une assemblée d'agrégats peu denses ou « flocs » (*figure 3b*). Plus la concentration en particules est grande, plus les flocs sont petits, denses et rigides, si bien que deux régimes d'élasticité sont prédits : à faible concentration, la perte d'élasticité correspond à une rupture des liens dans un floc, tandis qu'à forte concentration, ce sont les liens entre flocs qui lâchent en premier. Dans le premier régime, la déformation critique

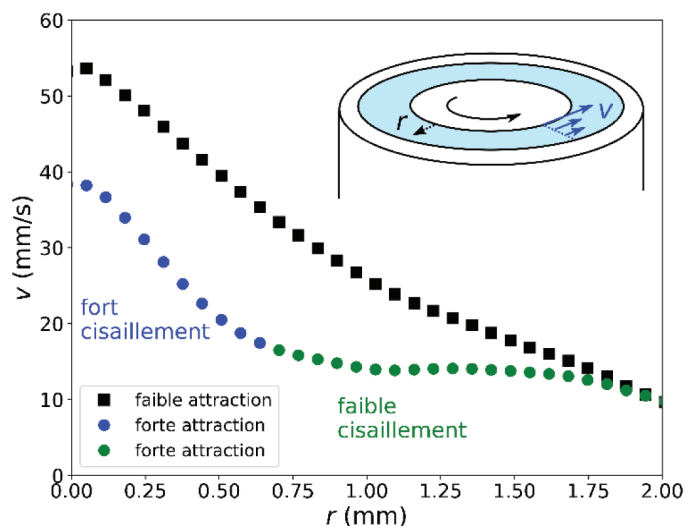


Figure 6 - Vitesse (orthoradiale) du fluide entre les deux cylindres, en fonction de la position. La position $r = 0$ correspond au cylindre intérieur, tandis que $r = 2$ mm correspond au cylindre extérieur. Le cisaillement du gel fortement attractif (calcite dans une solution de soude, cercles bleus et verts) est très hétérogène, contrairement au gel faiblement attractif (calcite dans de l'eau pure, carrés noirs). Insert : définition des grandeurs géométriques.

diminue avec la concentration, mais elle augmente dans le deuxième, d'où le minimum attendu ! Si des systèmes expérimentaux très variés, allant des gels de protéines [21] à ceux de particules d'alumine [8], présentent l'un ou l'autre des régimes, c'est la première fois que leur coexistence a été observée en absence de forçage externe, tels que la température ou un champ magnétique [22-23].

Suspensions de calcite sous écoulement : un comportement complexe

Si le comportement élastique des pâtes de calcite, observé pour de petites déformations, nous a permis d'obtenir beaucoup d'informations sur les interactions entre particules, ou leur arrangement au sein du gel, la plupart des applications mettent en œuvre ces fluides sous écoulement, lorsqu'ils subissent d'importantes déformations. Malheureusement, leur comportement est très complexe et ne peut pas être caractérisé à l'aide d'un seul rhéomètre, car les écoulements au sein de la suspension peuvent être très hétérogènes. Nous avons donc couplé la rhéométrie à des mesures de vélocimétrie ultrasonore [24] pour mesurer les profils de vitesses au sein d'une pâte de calcite cisailée entre deux cylindres coaxiaux (figure 6).

Deux suspensions de calcite ont été étudiées [25] : l'une dispersée dans de l'eau pure, pour laquelle les interactions inter-particule sont faiblement attractives ; l'autre dans une solution de soude, dans laquelle les interactions sont fortement attractives car la répulsion d'origine électrostatique y est fortement réduite [9]. Les concentrations en calcite dispersée sont légèrement différentes de telle sorte que les modules élastiques des deux pâtes sont comparables. En revanche, elles s'écoulent de façon très différente !

Pour un même taux de cisaillement appliqué, la vitesse du gel faiblement attractif décroît de manière continue dans l'entrefer, tandis que l'écoulement du gel fortement attractif est très hétérogène, avec une zone fortement cisailée et une zone qui l'est très peu, avec une vitesse presque constante (figure 6). Nous observons aussi que ces hétérogénéités fluctuent fortement au cours du temps. Cette différence de

comportement avec l'importance des forces attractives entre éléments dispersés avait été observée et simulée pour des systèmes très concentrés en particules déformables [26-29], mais jamais sur des gels colloïdaux, constitués de particules rigides peu concentrées.

Perspectives

Les mesures de rhéologie nous ont fourni des informations précieuses, bien qu'indirectes, sur l'arrangement des particules de calcite au sein des pâtes ou sur l'ampleur de l'attraction entre colloïdes. Pour aller plus loin, les travaux futurs devront s'attacher à caractériser l'évolution dynamique de la structure des gels. Certaines informations structurales, comme la taille des agrégats de colloïdes ou leur dimension fractale, sont accessibles par diffusion de neutrons ou de rayons X aux petits angles. Il serait intéressant de coupler ces mesures à la rhéologie pour étudier le couplage entre la structure du gel et son écoulement.

Par ailleurs, nous disposons désormais d'un système modèle bien compris pour étudier le comportement de pâtes minérales utilisées dans les applications, telles que le ciment à l'état frais, avec toutefois une réactivité et une complexité chimique bien moindres. La calcite a ainsi servi par le passé à comprendre et améliorer le fonctionnement des additifs polymériques utilisés pour fluidifier les ciments et bétons frais [30]. Mais elle peut encore servir comme fluide modèle pour comprendre des phénomènes complexes encore largement inexpliqués comme le moussage (incorporation d'air) des suspensions en vue d'obtenir des matériaux minéraux de porosité contrôlée, légers et isolants.

Les auteurs remercient le programme H2020 de l'Union européenne qui a financé ce travail dans le cadre du projet NanoHeal (bourse Marie Skłodowska-Curie n°642976), et l'ensemble des membres du réseau NanoHeal pour les discussions associées. Marie Le Merrer remercie A. Buchard et M.-P. Rey-Nony pour leur relecture du manuscrit.

- [1] K.G. Knauss, J.W. Johnson, C.I. Steefel, Evaluation of the impact of CO_2 , co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO_2 , *Chem. Geol.*, **2005**, 217, p. 339-350.
- [2] Y. Benachour, C. A. Davy, F. Skoczylas, H. Houari, Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar, *Cem. Concr. Res.*, **2008**, 38, p. 727-736.
- [3] K.A. Rezaei Gomari, A.A. Hamouda, Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface, *J. Pet. Sci. Eng.*, **2006**, 50, p. 140-150.
- [4] A. Røyne, J. Bisschop, D. K. Dysthe, Experimental investigation of surface energy and subcritical crack growth in calcite, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **2011**, 116, doi.org/10.1029/2010JB008033.
- [5] www.nanoheal.uio.no/index.html (consulté le 15/01/21).
- [6] S. Pourchet, I. Pochard, F. Brunel, D. Perrey, Chemistry of the calcite/water interface: Influence of sulfate ions and consequences in terms of cohesion forces, *Cem. Concr. Res.*, **2013**, 52, p. 22-30.
- [7] P. Oswald, *Rhéophysique ou comment coule la matière*, Belin, **2005**.
- [8] W.-H. Shih, W.Y. Shih, S.-I. Kim, J. Liu, I. A. Aksay, Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels, *Phys. Rev. A*, **1990**, 42, p. 4772-79.
- [9] T. Liberto, C. Barentin, J. Colombani, A. Costa, D. Gardini, M. Bellotto, M. Le Merrer, Simple ions control the elasticity of calcite gels via interparticle forces, *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 553, p. 280-288.
- [10] T. Foxall, G. C. Peterson, H. M. Rendall, A. L. Smith, Charge determination at calcium salt/aqueous solution interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **1979**, 75, p. 1034-39.
- [11] A. Pierre, J.M. Lamarche, R. Mercier, A. Foissy, J. Persello, Calcium as potential determining ion in aqueous calcite suspensions, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **1990**, 11, p. 611-635.
- [12] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces*, Academic Press, Londres, **1992**.

[13] S.H. Donaldson, A. Røyne, K. Kristiansen, M.V. Rapp, S. Das *et al.*, Developing a general interaction potential for hydrophobic and hydrophilic interactions, *Langmuir*, **2015**, *31*, p. 2051-64.

[14] A. Røyne, K.N. Dalby, T. Hassenkam, Repulsive hydration forces between calcite surfaces and their effect on the brittle strength of calcite-bearing rocks: hydration force between calcite surfaces, *Geophys. Res. Lett.*, **2015**, *42*, p. 4786-94.

[15] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, Controlling the cohesion of cement paste, *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 9211-21.

[16] J. Dziadkowiec, S. Javadi, J.E. Bratvold, O. Nilsen, A. Røyne, Surface forces apparatus measurements of interactions between rough and reactive calcite surfaces, *Langmuir*, **2018**, *34*, p. 7248-263.

[17] J. Dziadkowiec, B. Zareepolgardani, D.K. Dysthe, A. Røyne, Nucleation in confinement generates long-range repulsion between rough calcite surfaces, *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, art. 8948.

[18] S. Javadi, A. Røyne, Adhesive forces between two cleaved calcite surfaces in NaCl solutions: The importance of ionic strength and normal loading, *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *532*, p. 605-613.

[19] Y. Diao, R.M. Espinosa-Marzal, Molecular insight into the nanoconfined calcite-solution interface, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2016**, *113*, p. 12047-052.

[20] T. Liberto, M. Le Merrer, C. Barentin, M. Bellotto, J. Colombani, Elasticity and yielding of a calcite paste: scaling laws in a dense colloidal suspension, *Soft Matter*, **2017**, *13*, p. 2014-23.

[21] S. Ikeda, E.A. Foegeding, T. Hagiwara, Rheological study on the fractal nature of the protein gel structure, *Langmuir*, **1999**, *15*, p. 8584-89.

[22] J.P. Segovia-Gutiérrez, C.L.A. Berli, J. de Vicente, Nonlinear viscoelasticity and two-step yielding in magnetorheology: a colloidal gel approach to understand the effect of particle concentration, *J. Rheol.*, **2012**, *56*, 1429.

[23] F. Yang, C. Li, C. Li, D. Wang, Scaling of structural characteristics of gelled model waxy oils, *Energy Fuels*, **2013**, *27*, p. 3718-24.

[24] T. Gallot, C. Perge, V. Grenard, M.-A. Fardin, N. Taberlet, S. Manneville, Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry: principle and illustration, *Rev. Sci. Instrum.*, **2013**, *84*, 045107.

[25] T. Liberto, M. Le Merrer, S. Manneville, C. Barentin, Interparticle attraction controls flow heterogeneity in calcite gels, *Soft Matter*, **2020**, *16*, p. 9217-29.

[26] L. Bécu, S. Manneville, A. Colin, Yielding and flow in adhesive and nonadhesive concentrated emulsions, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 138302.

[27] A. Ragouilliaux, G. Ovarlez, N. Shahidzadeh-Bonn, B. Herzhaft, T. Palermo, P. Coussot, Transition from a simple yield-stress fluid to a thixotropic material, *Phys. Rev. E*, **2007**, *76*, 051408.

[28] P. Chaudhuri, L. Berthier, L. Bocquet, Inhomogeneous shear flows in soft jammed materials with tunable attractive forces, *Phys. Rev. E*, **2012**, *85*, 021503.

[29] E. Irani, P. Chaudhuri, C. Heussinger, Impact of attractive interactions on the rheology of dense athermal particles, *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, *112*, 188303.

[30] F. Dalas, S. Pourchet, A. Nonat, D. Rinaldi, S. Sabio, M. Mosquet, Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: the effect of the anionic function, the side chain length and the grafting degree, *Cem. Concr. Res.*, **2015**, *71*, 115.

Marie LE MERRER*, chargée de recherche CNRS, **Teresa LIBERTO**, ancienne doctorante (actuellement « assistant professor », TU Wien, Autriche), **Jean COLOMBANI**, professeur, et **Catherine BARENTIN**, professeure de l'Université Claude Bernard Lyon 1-Université de Lyon, Institut Lumière Matière, UMR 5306, Villeurbanne.



M. Le Merrer

Sébastien MANNEVILLE, professeur de l'École Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, UMR 5672.

Marie Le Merrer a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2020.

* marie.le-merrer@univ-lyon1.fr

LA NUIT EUROPÉENNE DES CHERCHEURS

Vendredi 24 septembre

Aix-en-Provence - Albi - Angers
Besançon - Bordeaux - Brest
Dijon - Le Mans - Limoges
Nice - Paris - Saint-Étienne
Saint-Denis (La Réunion) - Toulouse

www.nuitchercheurs.eu