



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et analyse digitale d'images

German Montes Hernandez

## ► To cite this version:

German Montes Hernandez. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et analyse digitale d'images. Sciences de la Terre. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2002. Français. NNT: . tel-00123521

**HAL Id: tel-00123521**

**<https://theses.hal.science/tel-00123521>**

Submitted on 10 Jan 2007

**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.

**ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE**

Centre de Géochimie de la Surface (UMR 7517)

**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de  
**Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg**

**Discipline : Sciences de la terre et de l'univers**

**Spécialité : Géochimie**

Présentée et soutenue publiquement

Par

**Germán MONTES-HERNANDEZ**

le 17 octobre 2002

**Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement  
des argiles par microscopie électronique à balayage  
environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images**

Jury

DUPLAY J.	Directeur de thèse
MARTINEZ L.	Co-Directeur de thèse
CLAUER N.	Rapporteur interne
CATHELINEAU M.	Rapporteur externe
DAGALLIER G.	Rapporteur externe
HOFFERT M.	Examineur
MICHAU N.	Invité

## Remerciements

Au Conseil National de Science et Technologie (CONACyT) du Mexique qui a financé mes études pendant 6 ans.

A l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, qui m'a ouvert ses portes en m'accueillant tout d'abord à l'École de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPMS) et puis au Centre de Géochimie de la Surface où j'ai réalisé ma thèse de doctorat.

A Michel Bourgard qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a supervisé également mon stage de DEA au ECPMS.

A G. Morvan et P. Karcher qui ont collaboré avec moi pendant environ 2 ans sur la Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (ESEM).

A Luis Martinez et Joëlle Duplay qui ont participé comme directeurs de mon travail de thèse.

A Yves Géraud qui m'a facilité l'accès à son laboratoire et ainsi m'a permis de collaborer avec son équipe.

A SFERE, organisme français qui a bien géré mes dépenses de déplacements et d'étude.

A mes amis mexicains aussi boursiers CONACyT avec qui j'ai discuté de tout et de rien.

A tous les chercheurs du CGS qui ont toujours été agréables avec moi, en particulier Mme. Mosser et M. Bertrand Fritz.

## Dédicaces

Je dédicace ce travail de thèse de doctorat à Dieu qui m'a toujours illuminé et m'a mis sur les bonnes voies, sans oublier évidemment le soutien de mes parents qui ont toujours compris et accepté mes décisions même si actuellement ils se trouvent très loin géographiquement. Je dédicace aussi ce travail à toute ma famille car elle m'a toujours servi d'inspiration. Enfin je dédicace ma thèse à ma chérie « Sisaltina DA COSTA » qui m'a soutenu sans hésitation dans la dernière étape de ma thèse.

# SOMMAIRE

Liste de notations utilisées

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction** 15

**CHAPITRE I** 17

**Fondements théoriques :  
Sorption d'eau dans un milieu poreux rigide et déformable**

**CHAPITRE II** 41

**Mise au point de la microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM)  
et de l'analyse digitale d'images**

**CHAPITRE III** 57

**Etude sur le gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute et échangée**

**Partie I : Cinétique de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute**

**Partie II : Rôle du cation de saturation sur le potentiel de gonflement/ dégonflement  
de la bentonite MX80 brute**

**CHAPITRE IV** 96

**Sorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée**

**CHAPITRE V** 121

**Etude texturale de la bentonite MX80 compactée**

**CHAPITRE VI** 139

**Modifications structurales de l'argilite du Bassin de Paris lors de cycles  
d'hydratation/ déshydratation d'eau**

**Conclusion** 148

**Bibliographie** 154

## LISTE DES NOTATIONS UTILISEES

$a$ :	Distance entre deux points « pixels » ( $\mu\text{m}$ )
$A$ :	Surface de contact ( $\text{m}^2$ )
$A(X)$ :	Surface estimée par analyse digitale d'images ( $\mu\text{m}^2$ )
$a_i$ :	Activité du constituant $i$
$b$ :	Temps de demi-adsorption (h)
$c$ :	Constante (Langmuir, BET)
$\bar{c}$ :	Constante GAB
$c'$ :	Constante GAB
$C$ :	Fraction inférieure à $2\text{ m}\mu$ (%)
$C_I$ :	Concentration de la double couche ( $\text{mole}/\text{m}^3$ )
$c_l, c_M, \hat{p}$ :	Constantes D'Arcy-Watt
$C_2$ :	Concentration du liquide interstitiel ( $\text{mole}/\text{m}^3$ )
$C_s$ :	Indice de gonflement
$D$ :	Taux de dégonflement surfacique (%)
$\bar{D}$ :	Constante diélectrique du milieu liquide
$d$ :	Temps de demi-désorption
$dA$ :	Elément de surface
$d_s$ :	Densité du solide
$E$ :	Erreur absolue sur le gonflement
$e$ :	Indice des vides
$E_I$ :	Chaleur molaire d'adsorption d'une couche d'eau adsorbée
$E_h$ :	Potentiel d'oxydation en millivolts
$E_L$ :	Chaleur molaire latente de vaporisation de l'eau
$g$ :	Constante gravitationnelle [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ]
$h$ :	Hauteur du ménisque à l'instant $t$ [L]
$h_c$ :	Hauteur capillaire d'équilibre [L]
$H_r$ :	Humidité relative
$H_{rs}$ :	$H_r$ seuil de condensation (ou d'évaporation) capillaire
$I_G$ :	Indice de gonflement libre
$I_p$ :	Indice de plasticité
$I_R$ :	Indice de retrait
$k$ :	Coefficient de gonflement (1/minutes)
$K$ :	Conductivité hydraulique [ $\text{M}^{-1}\text{L}^3\text{T}^{-1}$ ]
$k_a$ :	Coefficient cinétique d'adsorption
$k_b$ :	Constante de Boltzmann
$k_d$ :	Coefficient cinétique de désorption
$k_D$ :	Coefficient de dégonflement (1/minutes)
$K_m$ :	Constante d'équilibre thermodynamique du minéral $m$
$\frac{1}{K}$ :	Epaisseur de la double couche (cm)
$L$ :	Longueur apparente de l'échantillon [L]
$l$ :	longueur réelle du tube [L]
$m$ :	Masse de matière sèche [M]
$m_e$ :	Masse à l'équilibre
$m_s$ :	Masse de matière sèche à $110^\circ\text{C}$ (g)
$m_t$ :	Masse à un instant $t$ (g)

$\overline{M}$ :	Masse molaire (g/mol)
$n$ :	Facteur géométrique
$n$ :	Nombre de valeurs estimées
$N_0(X)$ :	Nombre de points « pixels »
$p$ :	Porosité de la poudre [ $L^3L^{-3}$ ]
$P$ :	Pression (bars ou $N/m^2$ )
$P_c$ :	Pression capillaire
$pH = -\log a_{H^+}$	
$P_i$ :	Constituant i, appelé produit
$P_o$ :	Pression osmotique de répulsion
$P_s$ :	Pression de gonflement
$q$ :	Densité de flux du liquide dans le tube [ $LT^{-1}$ ]
$q_k$ :	Valeur estimée k ( $\mu m^2$ )
$\overline{q}$ :	Moyenne arithmétique
$Q_m$ :	Produit d'activité ionique du minéral m
$R$ :	Constante des gaz parfaits ( $J/mol \cdot ^\circ K$ )
$r$ :	Rayon de pore et/ou tube capillaire ( $A, \mu$ )
$r_1, r_2$ :	Rayons de la courbure principaux de l'interface.
$R_c$ :	Coefficient de corrélation d'ajustement
$R_i$ :	Constituant i, appelé réactif
$\hat{R}$ :	Rayon de courbure
$S$ :	Taux de gonflement
$S$ :	Taux de gonflement surfacique (%)
$SA$ :	Activité de gonflement
$S_a$ :	Surface occupée par molécules d'eau ( $m^2/g$ )
$S_e$ :	Surface gonflée ou dégonflée à l'équilibre
$S_i$ :	Surface initiale ou de référence ( $\mu m^2$ )
$S_m$ :	Surface spécifique massique ( $m^2/g$ )
$S_M$ :	Taux de gonflement surfacique maximum (%)
$S_t$ :	Surface à un instant t ( $\mu m^2$ )
$S(q_k)$ :	Ecart-type expérimental
$s(\overline{q})$ :	Incertitude moyenne de la surface
$S^2(q_k)$ :	Variabilité des valeurs répétées « variance »
$S^2(\overline{q})$ :	Variance de la moyenne
$T$ :	Température ( $^\circ C$ ou $^\circ K$ )
$t$ :	Temps en secondes, minutes ou heures
$t_0$ :	Temps initial de gonflement exponentiel (minutes)
$V$ :	Volume [ $L^3$ ]
$V_s$ :	Taux de gonflement/dégonflement volumétrique (%)
$V_{sM}$ :	Taux de gonflement volumétrique maximum (%)
$W$ :	Teneur en eau massique ( $g/g_{\text{argile sèche}}$ )
$w_l$ :	Quantité d'eau adsorbée « première mono- couche »
$w_M$ :	Quantité d'eau adsorbée « multicouche »
$W_M$ :	Quantité d'eau adsorbée maximale ( $g/g_{\text{argile sèche}}$ ou $mmol/g_{\text{argile sèche}}$ )
$W_m$ :	Teneur en eau massique mono-moléculaire ( $g/g_{\text{argile sèche}}$ )
$W_R$ :	Limite de retrait
$z$ :	Valence des cations

$\varepsilon$ :	Charge électrique de l'électron (Coulombs)
$\sigma$ :	Charge superficielle des particules (meq/mm <sup>2</sup> )
$\xi_p$ :	Degré d'avancement de la réaction élémentaire $p$
$\gamma_s$ :	Densité de grains (g/cm <sup>2</sup> )
$\delta$ :	Section du tube [L <sup>2</sup> ]
$\theta$ :	Teneur en eau volumique (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> argile sèche)
$\theta_m$ :	Teneur en eau volumique mono-moléculaire (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> argile sèche)
$\tau$ :	Tortuosité
$\eta$ :	Viscosité dynamique de l'eau [ML <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ]
$\mathcal{G}$ :	Vitesse spécifique
$\alpha$ :	Angle de contact (°)
$\rho$ :	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
$\phi$ :	Potentiel (bar)
$\sigma$ :	Tension superficielle eau- air
$\alpha_m, \beta_i, \alpha_i$ :	Coefficients stoechiométriques des constituants $i$ et minéral ( $m$ )
$\Delta P$ :	Différence de pression entre les deux extrémités du tube [ML <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> ]
$\Delta W$ :	Erreur absolue sur la teneur en eau
$\Delta m$ :	Précision des pesées
$\Delta G_f^0(P_i)$ :	Variation de l'énergie libre de formation du produit $i$
$\Delta G_f^0(R)$ :	Variation de l'énergie libre de formation du réactif $i$
$\Delta G_R^0$ :	Variation de l'énergie libre de Gibbs standard de réaction

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Diagramme schématique des interactions en milieu naturel, Forstner (1984).

Figure 1.2 Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986).

Figure 1.3 Le cycle des argiles.

Figure 1.4 Les argiles comme interface entre l'activité humaine (industriel et agricole).

Figure 1.5 Schématisation du gonflement à l'échelle agrégat.

Figure 1.6 Représentation schématique de l'organisation structurale d'une phase argileuse (Touret, 1988).

Figure 1.7 Condensation capillaire dans un pore de rayon  $r$ .

Figure 1.8 Gonflement d'une montmorillonite Na d'après Norrish (1954).

Figure 2.1 Diagramme de flux comparatif: A) Microscopie Electronique à Balayage Environnemental, B) Microscopie Electronique à Balayage Conventionnel.

Figure 2.2 Représentation schématique de l'ionisation d'un gaz dans la chambre de l'ESEM.

Figure 2.3 Diagramme de phases de l'eau.

Figure 2.4 Platine de refroidissement installé dans la chambre de l'ESEM.

Figure 2.5 Trois manières différentes de condenser l'eau sur la surface d'un échantillon :

- 1) A-B Condensation à température constante ;
- 2) C-D Condensation à pression et température variables ;
- 3) E-F Condensation à pression constante.

Figure 2.6 Images ESEM. Trois manières différentes d'hydrater un échantillon in situ : A-B hydratation de la Bentonite MX80 à Température constante (9°C), augmentation de la pression de 4.5 torr à 8.2 torr ; C-D condensation d'eau sur une « argilite » à pression et température variables, C (T=50°C, P=2,3torr) et D (T=8°C, P=8.6torr) ; E-F Hydratation de la bentonite à pression constante (6 torr), Diminution de la température de 50 à 5 °C.

Figure 2.7 Diagramme Expérimental Pression- Température pour condenser l'eau, hydrater ou sécher un échantillon argileux dans l'ESEM.

Figure 3I.1 Schéma du quartage effectué sur l'argile MX80 (Suazeat E. et al, 2001).

Figure 3I.2 Analyse comparative sur le diffractogramme X de la roche totale « MX-80 brute » (analyses réalisés au CGS).

Figure 3I.3 Diffractogramme X de la fraction argileuse ( $< 2 \mu\text{m}$ ) traitée à l'éthylène glycol, à l'hydrazine, chauffée et sans traitement (analyses réalisés au CGS).

Figure 3I.4 Photos STEM. A) Microtexture (particules plissées); B) Microdiffraction électronique « désordre turbostratique » (analyses réalisés au CGS).

Figure 3I.5 Représentation schématique de la méthodologie employée sur l'ESEM.

Figure 3I.6 Procédure d'analyse digitale d'images. A) Image originale ESEM; B) Réglage contraste/ luminosité, lissage, seuillage et séparation de la surface d'intérêt; C) Reconstitution et vérification.

Figure 3I.7 Données expérimentales cinétiques de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 correspondant à neuf humidités relatives. Résultats obtenus par l'analyse digitale (2D) d'images provenant de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM).

Figure 3I.8 Données expérimentales du gonflement de la bentonite MX80. a) Comparaison des courbes cinétiques; b) Données expérimentales à l'équilibre.

Figure 3I.9 Influence de la taille de l'agrégat sur la cinétique de gonflement. Bentonite MX80 brute.

Figure 3I.10 Erreur absolue sur le gonflement.

Figure 3I.11 Etapes de gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80). Identification par analyse digitale d'images ESEM.

Figure 3I. 12 Courbes cinétiques de gonflement. Ajustement exponentiel par la méthode de moindres carrés (Montes-H G. et al, 2001).

Figure 3I.13 Courbes cinétique de dégonflement. Ajustement par une équation de décroissance exponentielle « méthode de moindres carrés » (Montes-H G. et al, 2002).

Figure 3I.14 Corrélation bi- dimensionnelle du gonflement. Données estimées par l'analyse digitale d'images (ADI).

Figure 3I.15 Gonflement maximum. a) Comparaison entre les données expérimentales et données estimées (modèle exponentiel, éq. 58). b) Courbes cinétiques théoriques de gonflement.

Figure 3I.16 Corrélation entre le coefficient de gonflement «  $k$  » et l'humidité relative.

Figure 3I.17 Corrélation entre le coefficient de gonflement  $k$  et la taille de l'agrégat. Surface estimée par ADI.

Figure 3I.18 Corrélation entre l'humidité relative et le temps de démarrage de gonflement exponentiel.

Figure 3I.19 Comparaison de la courbe théorique de gonflement et de la courbe théorique de dégonflement inversée. Cas à 90% d'humidité relative.

Figure 3II.1 Evolution de l'erreur absolue sur le gonflement/ dégonflement. Isothermes de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute et échangée.

Figure 3II.2 Isothermes de gonflement estimées par ESEM et Analyse digitale d'images (ADI). Bentonite MX-80 brute et échangée.

Figure 3II.3 Isothermes de dégonflement estimées par ESEM et Analyse digitale d'images (ADI). Bentonite MX-80 brute et échangée.

Figure 3II.4 Gonflement de la bentonite MX80. A) MX80-Na, B) MX80-Li. 1) Etat initial ou de référence (Hr = 5%), 2) Etat hydraté avant la sursaturation en eau (Hr = 80%), 3) Début de la sursaturation en eau (Hr = 80%).

Figure 3II.5 Phénomène d'hystérésis entre le gonflement et le dégonflement. Cas de la bentonite MX80-Ca et MX80-Na (Montes et al, 2002).

Figure 3II.6 Déformation d'un agrégat après la sursaturation en eau. Cas de la bentonite MX80-Mg. 1) Etat initial sec (Hr = 5%), 2) Début de la sursaturation en eau (Hr = 80%), 3) Après la sursaturation en eau (Hr = 5%).

Figure 3II.7 Cinétique de gonflement jusqu'à la sursaturation en eau d'un agrégat de bentonite MX80 brute et échangée. Echantillons pré-séchés à 110 °C pendant 24 h. Essai réalisé à 80% d'humidité relative.

Figure 3II.8 Comparaison de la cinétique de gonflement de la bentonite MX80 brute non séchée avant l'essai cinétique dans l'ESEM et séchée à 110 °C durant 24 h. Essais réalisés à des dates différentes.

Figure 4.1 Vue de profil d'une enceinte pour essai de sorption d'eau.

Figure 4.2 Erreur absolue sur la sorption d'eau. Etude cinétique.

Figure 4.3 Données expérimentales et courbes de lissage. Cinétique d'adsorption d'eau à différents humidités relatives. Modèle hyperbolique.

Figure 4.4 Données expérimentales et courbes de lissage. Cinétique de désorption d'eau à différents humidités relatives. Modèle de décroissance hyperbolique.

Figure 4.5 Corrélation entre le temps de demi- adsorption «  $b$  » et l'humidité relative.

Figure 4.6 A) Données expérimentales et courbes de lissage. Influence de la masse d'échantillon sur la cinétique d'adsorption d'eau. Modèle hyperbolique. B) Corrélation du paramètre «  $b$  » avec la masse de l'échantillon.

Figure 4.7 Données expérimentales et courbes de lissage. Influence de cation compensateur sur la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80(Hr : 95%). Modèle hyperbolique.

Figure 4.8 Données expérimentales et courbes de lissage. Influence de la température de séchage sur la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute (Hr : 81%). Modèle hyperbolique.

Figure 4.9 Corrélation entre le paramètre «  $d$  » et l'humidité relative. Bentonite MX80 brute.

Figure 4.10 Comparaison de courbes théoriques d'adsorption d'eau contre la désorption d'eau (courbe inversée). Exemple à 95 et 75 % d'humidité relative.

Figure 4.11 Erreur absolue sur la sorption d'eau. Etude à l'équilibre.

Figure 4.12 Saturation en eau des échantillons ( $H_r \cong 100\%$ ).

Figure 4.13 Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée.

Figure 4.14 Isothermes expérimentales d'adsorption/ désorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée. Lissage par l'équation de D'Arcy-Watt.

Figure 4.15 Corrélation entre la teneur en eau et le gonflement. Bentonite MX80 brute et échangé.

Figure 5.1 Représentation schématique des subdivisions de la porosité et des techniques analytiques qui permettent d'y accéder.

Figure 5.2 Courbes cumulées d'intrusion de mercure et diagramme de distributions en taille de pore. Bentonite MX80 compactée (Poisson J., 2002).

Figure 5.3 Comparaison de la structure poreuse (photos SEM) lorsque le taux de compaction augmente. Bentonite MX80 (échelle 100  $\mu\text{m}$ ).

Figure 5.4 Comparaison de la structure poreuse (photos SEM) lorsque le taux de compaction augmente. Bentonite MX80 (échelle 10  $\mu\text{m}$ ).

Figure 5.5 Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau. Bentonite MX80 pressée à différents taux de compaction. Lissage de courbes par le modèle de D'Arcy Watt.

Figure 5.6 Cinétique d'adsorption de la bentonite MX80 compactée. A) Données expérimentales ; B) Comparaison de courbes théoriques.

Figure 5.7 Cycle d'hydratation/ déshydratation. Bentonite MX80 compactée à 21 MPa. 1) Etat initial sec ; 2) Etat humide (Hr : 75% ; 3) Etat final sec.

Figure 5.8 Cycle d'hydratation/ déshydratation. Ouverture des pores inter- agrégats de la bentonite MX80 compactée à 49 MPa. 1) Etat initial sec ; 2) Etat humide (Hr : 75% ; 3) Etat final sec.

Figure 5.9 Comparaison entre l'état humide et l'état sec. Bentonite MX80 compactée à 49 MPa. 1) Etat sec (Hr : 5%) ; 2) Etat humide (Hr : 75%).

Figure 5.10 Cycle d'hydratation/ déshydratation. Ouverture des pores inter- agrégats et fissuration des agrégats de la bentonite MX80 compactée à 63 MPa. 1) Etat initial sec ; 2) Etat final sec.

Figure 6.1 Carte géologique simplifiée de l'Est du bassin de Paris et localisation du forage profond HTM102 (ANDRA, 1996).

Figure 6.2 Schéma d'observation par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM). Argilite du Callovo-Oxfordien (Montes-H G., 2002).

Figure 6.3 Evolution d'une fracture en fonction du nombre de cycles de condensation/ évaporation d'eau dans l'ESEM. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite HTM80743, 466 m ».

Figure 6.4 Développement et fermeture partielle des fissures. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite HTM983, 399 m ».

Figure 6.5 Echantillon très peu sensible aux cycles de condensation/ évaporation d'eau. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite HTM02618, 363 m ».

Figure 6.6 Echantillon très peu sensible aux cycles de condensation/ évaporation d'eau. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite EST2159, 447 m ».

Figure 6.7 Face perpendiculaire à la lithologie plus sensible à l'eau que la face parallèle. A) Face perpendiculaire à la lithologie; B) Face parallèle à la lithologie. Echantillon « HTM983, 399 m ».

Figure 6.8 Ouverture de pores et gonflement à l'état humide. A) Face parallèle à la lithologie ; B) Face perpendiculaire à la lithologie. Echantillon « HTM983, 399 m ».

Figure 6.9 Agrégation/ désagrégation des particules fines. Face parallèle à la lithologie « HTM80743, 466 m »

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Processus qui ont lieu à l'interface eau- roche (Hochella and White, 1990).

Tableau 1.2. Relation entre le taux de gonflement et l'indice de plasticité.

Tableau 1.3. Classification du potentiel de gonflement des sols (d'après Gromko).

Tableau 2.1 Effet de la pression de la chambre sur la température.

Tableau 3I.1 Composition chimique de la bentonite MX80 quartée. Dosage des éléments majeurs en pourcentages d'oxydes. PF : Perte au feu, l.d : limite de détection.

Tableau 3I.2 Composition minéralogique de la bentonite MX80 brute (d'après le LEM-CREGU).

Tableau 3I.3 Paramètres cinétiques d'ajustement, estimation pour neuf humidités relatives. Gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80). Estimation par la méthode de moindres carrés avec l'équation 58.

Tableau 3I.4 Paramètres cinétiques d'ajustement. Dégonflement d'un agrégat (bentonite MX-80). Estimation par la méthode de moindres carrés avec l'équation 61.

Tableau 3II.1 Dimensions des agrégats à l'état sec et à l'état hydraté. Bentonite MX brute et échangé. Données estimées par analyse digitale d'images.

Tableau 4.1 Solutions salines sursaturées utilisées pour contrôler l'humidité relative constante « à 23 °C ». Essais de sorption d'eau.

Tableau 4.2 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de l'humidité relative. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute. Modèle hyperbolique.

Tableau 4.3 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de l'humidité relative. Désorption d'eau de la bentonite MX80 brute. Modèle de décroissance hyperbolique.

Tableau 4.4 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de la masse de l'échantillon. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute (Hr : 81%). Modèle hyperbolique.

Tableau 4.5 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence du cation compensateur. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée (Hr : 95%). Modèle hyperbolique.

Tableau 4.6 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de la température de séchage. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 (Hr : 81%). Modèle hyperbolique.

Tableau 4.7 Comparaison de la surface spécifique BET et la teneur en eau. Bentonite brute et échangée.

Tableau 4.8 Facteur de proportionnalité sur la teneur d'eau et le gonflement. Estimation par régression linéaire. Bentonite brute et échangée.

Tableau 5.1 Définition des domaines de microporosité, mésoporosité et macroporosité.

Tableau 5.2 Densité apparente et surface spécifique BET des pastilles. Bentonite MX80.

Tableau 5.3 Paramètres cinétique d'ajustement. Adsorption de la bentonite MX80 (Hr=95%).  
Modèle hyperbolique (Montes, 2002).

Tableau 6.1 Minéralogie de la roche totale. Argilite du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 1996).

## Introduction

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (phyllosilicates) d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre du micromètre ( $\mu\text{m}$ ).

Dans le milieu naturel ils sont, par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche; le type d'argiles produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Cette structure en feuillet et la composition confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial « surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC), capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, etc ». En ce qui concerne la capacité de sorption d'eau, par exemple, on distingue l'absorption qui est l'incorporation de molécules à l'intérieur d'un grain, et l'adsorption qui est l'addition de molécules d'eau sur la surface du grain. Toutes les argiles sont capables d'adsorber l'eau mais seulement quelques unes comme les smectites, sont capables d'absorber l'eau et augmenter de volume: elles ont la propriété de gonflement.

Les applications industrielles des argiles dépendent principalement de leurs propriétés physico-chimiques et c'est pourquoi il est primordial d'étudier chacune de ces propriétés de façon théorique et expérimentale. Dans ce travail, nous proposons une étude de la sorption d'eau et du gonflement d'une argile commerciale proposée comme barrière protectrice dans le stockage de déchet nucléaires (bentonite MX80), et des argilites du Bassin Parisien proposées comme site de stockage profond de déchets nucléaires.

A l'heure actuelle, il existe des nombreuses méthodes analytiques pour étudier la sorption d'eau et le gonflement des argiles, mais il manque encore le lien entre les mesures à l'échelle microscopique et celles à l'échelle macroscopique. Nous proposons ici une approche par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM), couplée à l'analyse digitale d'images (ADI), afin d'étudier le gonflement de la bentonite MX80 à une échelle intermédiaire, appelée ici « échelle semi-macroscopique » c'est-à-dire à l'échelle des agrégats ( $1000\text{-}7000 \mu\text{m}^2$ ). L'ESEM est un microscope de nouvelle génération qui permet de travailler

avec des échantillons hydratés dans des conditions d'humidités relatives allant de 0% à 100% et de ce fait d'observer *in situ* les interactions argile-eau.

Avec comme outil de base l'ESEM couplé à l'ADI, on s'est fixé quatre objectifs principaux :

- 1) Présenter une nouvelle approche pour estimer le potentiel de gonflement/dégonflement de la bentonite MX80 brute et échangée (étude cinétique et étude à l'équilibre).
- 2) Etudier la sorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée, à températures et humidités relatives contrôlées (étude cinétique et étude à l'équilibre) avec comme méthode complémentaire la sorption isotherme d'eau.
- 3) Etudier la texture en conditions sèches et humides de la bentonite MX80 pressée à différents densités avec comme techniques analytiques complémentaires, la porosimétrie au mercure, le BET, la sorption isotherme d'eau.
- 4) Etudier l'influence de la condensation/ évaporation instantanée d'eau sur les argilites « de la formation du Callovo-Oxfordien » (étude de sensibilité à l'eau).

Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Le premier chapitre comprend les fondements théoriques de la sorption d'eau ainsi que du gonflement des matériaux déformables. Ensuite, le chapitre II est consacré à la description du principe et de la mise au point de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) appliquée aux argiles car cette technique analytique est l'outil principal de cette thèse. Ce chapitre comprend également quelques concepts sur l'analyse digitale d'images (ADI), lesquels sont principalement utilisés au chapitre III. Dans ce dernier on propose la méthodologie du « couplage ESEM-ADI » pour estimer le gonflement en fonction, du temps et de l'humidité relative ; on a ainsi construit des courbes cinétiques et des isothermes de gonflement de la bentonite brute et échangée avec différents cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ). Le chapitre IV est ensuite consacré à l'étude de la sorption d'eau de la bentonite brute et échangée et au rôle du cation compensateur dans la bentonite MX80 sur le potentiel de gonflement et la teneur en eau .

Les études présentées aux chapitres V et VI sont en relation avec les problèmes de stockage de déchets radioactifs ; dans le chapitre V, on présente tout d'abord une étude texturale en conditions sèches et en conditions humides de la bentonite MX80 densifiée à différent taux de compaction. Au chapitre VI, on étudie la sensibilité à l'eau des argilites « couche géologique du bassin du Paris » en utilisant comme facteur d'altération les cycles de condensation/ évaporation d'eau menés par l'ESEM.

# CHAPITRE I

## FONDEMENTS THEORIQUES : Sorption d'eau dans un milieu poreux rigide et déformable

### 1.1 Introduction

L'enveloppe superficielle de la terre (sols, roches) peut être considérée comme une couche catalytique dont la surface de contact avec l'eau et sa vapeur est énorme. A une échelle plus petite, à l'interface minéral-eau, les interactions s'opèrent selon deux mécanismes fondamentaux, l'agrégation et la désagrégation chimique des espèces. En géochimie, les aspects importants de ces processus sont la sorption et la désorption. Le tableau 1.1 donne quelques conséquences importantes de ces phénomènes dans les systèmes naturels ( Hochella et White, 1990).

Procédé fondamental	Adsorption	Désorption
Phénomènes possibles	Adsorption de cations et anions, transfert des électrons, croissance minérale, etc.	Désorption de cations et anions, transfert des électrons, dissolution, etc.
Conséquences possibles	Formation de sédiments, roches ou minéraux secondaires, réduction de la perméabilité, non mobilité du soluté, catalyse hétérogène, oxydation – réduction.	altération, augmentation de la perméabilité, mobilité du soluté, oxydation – réduction ;
Conséquences globales	Recyclage géochimique des éléments, formation du sol, qualité de l'eau, Altération hydrothermale, diagenèse et métamorphisme, etc.	

Tableau 1.1 Processus qui ont lieu à l' interface eau- roche (Hochella and White, 1990).

Les interactions minéral-eau ont été largement étudiées mais il est actuellement encore difficile d'étudier un système naturel en détail ; en effet, on ne peut pas considérer de façon exhaustive tous les procédés physico-chimiques et biologiques qui ont lieu sous l'effet de la pression, de la température, de la concentration de l'eau, etc. Cependant, il existe de grandes avancées en expérimentation et en modélisation (Velde, 1992 ; Madé, 1991).

Dans la plupart des interactions minéral-eau, il existe la possibilité d'échange de plusieurs métaux ; la nature et le degré d'oxydation des métaux occasionnent différents mécanismes de transfert dans le milieu naturel. La figure 1.1 illustre de façon générale ces différents mécanismes d'interaction de métaux dans notre écosystème planétaire. Malheureusement, certains processus de transport et de réaction sont nocifs pour la santé humaine.

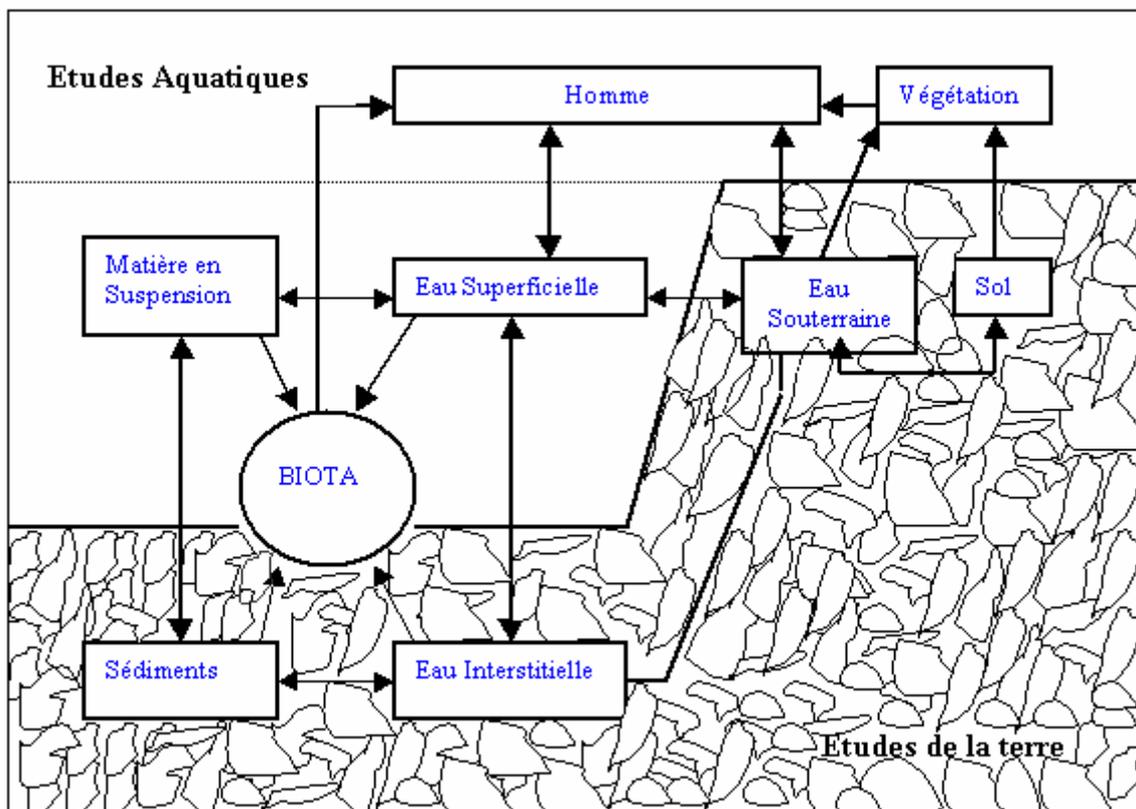


Figure 1.1. Diagramme schématique des interactions en milieu naturel, Velde (1992)

## 1.2 Rappel des interactions eau- roche

L'eau est une substance présente sur toute la surface du globe. En conséquence c'est un élément prépondérant dans les interactions avec les roches. Pour bien comprendre son rôle géochimique, la connaissance de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la pression de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{O}_2$ , de la température ou encore du pH et du Eh est indispensable (Made, 1991).

Pour étudier les phénomènes naturels, il faut les classer en systèmes homogènes et systèmes hétérogènes; si on considère les interactions eau-roche, on fait référence à un système hétérogène entre deux phases, l'une solide (un minéral), l'autre liquide (une solution aqueuse). L'équation stoechiométrique de la dissolution d'un minéral dans une solution peut s'écrire de façon générale :



avec  $R_i$  pour les espèces aqueuses appelées réactifs et  $P_i$  pour les espèces aqueuses appelées produits,  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  étant les coefficients stoechiométriques. Il est possible, à partir de la loi de Gibbs sur les équilibres des espèces ioniques, de définir le produit ionique d'activité  $Q_m$  du minéral :

$$Q_{\text{minéral}} = \frac{a_{P_1}^{\beta_1} \cdot a_{P_2}^{\beta_2}}{a_{\text{minéral}}^{\alpha_m} \cdot a_{R_1}^{\alpha_1} \cdot a_{R_2}^{\alpha_2}} \quad (2)$$

A l'équilibre, on définit la constante d'équilibre du minéral  $K_m = Q_{m,(eq)}$  de façon similaire si on a des espèces aqueuses ou gazeuses. La loi d'action de masse n'est applicable pour la détermination de paramètres thermodynamiques que si des conditions strictes sont bien réalisées (Dandurand et Schott, 1980) :

- Les composés étudiés doivent être chimiquement purs et homogènes.
- La réaction de dissociation représentant le système étudié doit être écrite pour un équilibre vrai, c'est à dire réversible. Ainsi pour les interactions eau/ minéral, on doit arriver au même état stationnaire aussi bien par cristallisation que par dissolution.
- La constante d'équilibre déduite des mesures doit être applicable à un cristal de taille infinie.

La variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction de dissolution (1) peut être définie en fonction des énergies libres de formation des réactifs et des produits, soit :

$$\Delta G_R^o = \sum_i \beta_i \Delta G_f^o(P_i) - \sum_i \alpha_i \Delta G_f^o(R_i) \quad (3)$$

$$\Delta G_R^o = \beta_1 \Delta G_f^o(P_1) + \beta_2 \Delta G_f^o(P_2) - \alpha_m \Delta G_f^o(\text{Minéral}) - \alpha_1 \Delta G_f^o(R_1) - \alpha_2 \Delta G_f^o(R_2) \quad (4)$$

A partir de cette équation et des autres considérées en systèmes homogènes, à l'équilibre, la constante d'équilibre du minéral  $K_m$  est égale à :

$$K_{\text{minéral}} = \frac{a_{P_1}^{\beta_1} \cdot a_{P_2}^{\beta_2}}{a_{R_1}^{\alpha_1} \cdot a_{R_2}^{\alpha_2}} = Q_{\text{minéral}}(\text{eq.}) \quad (5)$$

en considérant que par définition l'activité d'un corps pur solide, gazeux ou liquide est égale à 1.

Par conséquent, on dit qu'un système est hétérogène lorsqu'il est polyphasé (deux phases ou plus), qu'il soit fermé ou ouvert. Cependant, les réactions hétérogènes ne dépendent pas uniquement de la diversité des phases présentes mais également du degré de non uniformité au sein d'une même phase.

La réaction chimique s'établit à partir de l'interface limitant les deux milieux en présence. On pourra définir la vitesse en se rapportant non plus à une unité de volume, comme dans le cas des réactions en système homogène, mais à une unité d'aire (espace bidimensionnel). La vitesse spécifique est alors de la forme (Barret, 1973) :

$$g = \frac{1}{A} \frac{d\xi_p}{dt} \quad (6)$$

Les phases en présence réagissent par leur surface de contact, le déplacement de cette surface s'effectuant à une certaine vitesse. Ainsi, une des difficultés pour étudier les réactions hétérogènes est de localiser « le front réactionnel ou front de réaction ».

D'une façon générale, un système est hétérogène dès que des phénomènes de transfert ou/et des phénomènes superficiels interviennent simultanément avec le processus proprement dit au cours de son évolution. Les interactions minéraux/ solution aqueuse font partie des systèmes hétérogènes ; des phénomènes de surface (adsorption, désorption, échanges, etc.), de transfert de matière, d'ions (diffusion en solution, dans le solide, etc.), ainsi que des mouvements de

fluides (dispersion, convection, etc. ) interviennent au cours de l'évolution du système. Ainsi une réaction hétérogène sera le résultat d'une combinaison de divers facteurs situés au niveau de l'interface essentiellement.

La particularité des réactions hétérogènes est leur caractère de réactions composées, complexes, comportant plusieurs étapes. Lors de chaque étape élémentaire, des composés intermédiaires se forment à durée de vie plus au moins longue. Chacune des réactions élémentaires correspond à la loi de Van't Hoff. Seulement, pour la réaction globale, cette loi n'est plus applicable. Quant à la loi d'Arrhénius, elle reste valable pour l'étude de l'influence de la température sur la vitesse de réactions hétérogènes (Glasstone et al., 1941 ; Barrow, 1988).

Ci-dessous on décrit le mécanisme de transformation dans un système homogène et hétérogène.

En système homogène, les réactions se produisent de la même manière en tous les points du volume occupé par les réactifs. Par contre, dans un système hétérogène, les phases de natures différentes réagissent les unes par rapport aux autres par leur surface de contact, formant alors une interface réactionnelle. Le déplacement de cet interface s'effectue à une certaine vitesse. La caractéristique importante des systèmes hétérogènes est la localisation du « front réactionnel », le lieu de réaction (Delmon, 1969 ; Barret, 1973).

Dans le système hétérogène correspondant à une interaction eau/ roche, la transformation du solide et l'évolution de la composition chimique de la solution aqueuse sont obtenues par une combinaison de différentes étapes situées à l'interface de deux phases. Généralement, la dissolution d'un solide (un minéral) dans un fluide est décomposée en cinq étapes (Lasaga, 1984 ; Made, 1991) :

- 1) Transport des réactifs vers la surface du minéral,
- 2) Adsorption de réactifs à la surface du minéral,
- 3) Réaction chimique de surface,
- 4) Désorption de produits de la réaction de la surface
- 5) Transport des produits loin de la surface.

Parmi ces cinq étapes successives, la plus lente limitera le processus global de la réaction (figure 1.2). Si l'échelon 1) ou 5) est le plus lent, alors la dissolution du minéral sera limitée par un phénomène de transport par diffusion de matière au sein de la solution aqueuse.

Si la dissolution est limitée par l'une des étapes 2), 3) ou 4), alors on dira que celle-ci est contrôlée par une réaction de surface au sens large. Généralement, c'est l'étape 4) correspondant à la désorption du complexe activé, qui est considérée comme la plus lente, limitant donc le processus global de dissolution (Stone et Morgan, 1990). En fait, il existe de nombreux cas mixtes ou intermédiaires (Delmas, 1979). Ceux-ci sont liés à des phénomènes dus aux vitesses des fluides dans les pores ou les fissures, à l'agitation des solutions au contact de la surface des solides, qui engendrent des concentrations à la surface du minéral comprise entre la concentration d'un élément  $i$  dans le minéral et dans la solution aqueuse.

Les réactions en système hétérogène sont d'une grande diversité mais le seul mécanisme de transfert qui nous intéresse dans ce travail est la sorption et/ou la désorption d'eau sans réaction chimique. Dans un système naturel on ne peut pas isoler que ce phénomène, cependant, en ce qui concerne notre étude, il est tout à fait valable de ne considérer que la sorption/ désorption d'eau « physisorption » car le système expérimental impliqué permet de contrôler l'humidité relative ainsi que la composition du fluide circulant dans une chambre fermée et bien isolée de l'extérieur. De plus, les expériences de sorption d'eau réalisées ne sont pas de longue durée ce qui nous permet de négliger les réactions chimiques pouvant se produire dans les minéraux argileux employés au cours de la sorption d'eau.

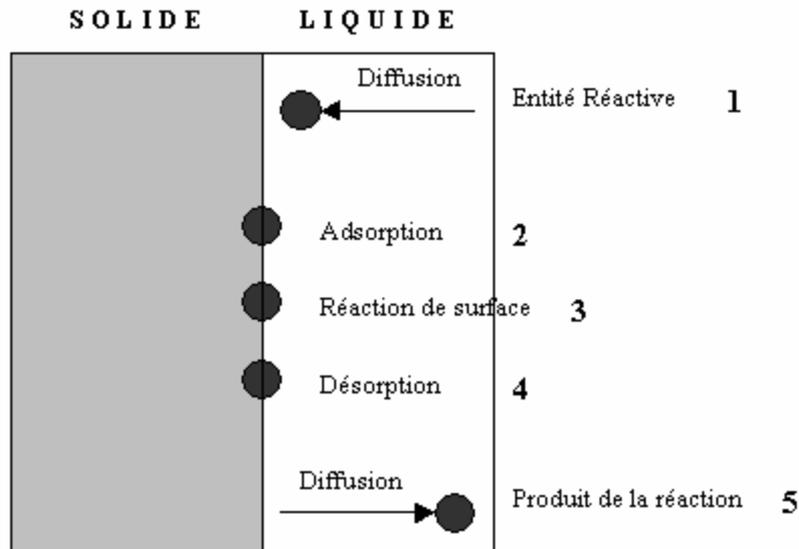


Figure 1.2 Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986).

### 1.3 Rôle des argiles dans les interactions eau/roche

L'origine des minéraux argileux sur la planète terre est liée pratiquement à deux types de processus. A la surface, l'origine des minéraux argileux est principalement due à l'instabilité des minéraux silicatés et très rarement aux processus de précipitation. Dans la croûte terrestre, les minéraux argileux sont le résultat des processus de recristallisation (Velde, 1992). Dans tous ces processus intervient l'eau et de ce fait, il est très important d'étudier les interactions eau-roche dans un milieu géologique, dans lequel une fois produits, les minéraux argileux peuvent encore réagir par processus de dissolution en donnant un autre minéral ou groupe de minéraux. Dans le cadre de ce travail nous nous concentrons justement sur l'étude des interactions eau-minéraux argileux, et plus principalement sur l'étude de l'hydratation/ évaporation d'eau à la surface des roches argileuses naturelles et industrielles.

Les argiles sont des petites particules ( $< 2\mu\text{m}$ ), et à cause de leur taille, elles ont une surface spécifique de contact très importante, qui leur confère la propriété d'adsorption d'eau. Grâce à l'adsorption d'eau dans les argiles, il est possible de former des suspensions aqueuses capables de faciliter le transport de substances actives (Hochella. et White, 1990).

Toutes les argiles sont capables d'adsorber l'eau mais seulement quelques unes sont capables d'absorber l'eau et augmenter leur volume. L'absorption est l'incorporation de molécules à l'intérieur d'un grain, alors que, l'adsorption est l'addition de molécules d'eau sur la surface du grain. Les smectites par exemple, absorbent l'eau entre les feuillets de leur structure et en plus elles changent de volume : les smectites ont la propriété de gonflement. Dans ce travail, on observe et quantifie le gonflement de certaines argiles en utilisant la microscopie électronique à balayage environnemental et l'analyse digitale d'images.

On peut classer les argiles en fonction de leur comportement de sorption d'eau :

- a) absorption + gonflement ; absorption d'eau et changement de volume (argiles gonflantes : smectites)
- b) absorption sans gonflement, haute capacité d'absorption d'eau (sépiolites – polygorskites)
- c) non absorption, seulement adsorption d'eau (illite, chlorite, kaolinite, etc)

Dans ce travail on utilisera le terme «adsorption» indistinctement qu'il y ait ou non absorption; dans notre cas cette convention est valable car on n'étudie que la physisorption d'eau en systèmes conservatifs. De plus, notre intérêt est de suivre une évolution cinétique de sorption globale d'eau, c'est à dire qu'on ne différencie pas la quantité d'eau adsorbée et absorbée.

Les argiles ont un rôle très important dans l'environnement et pour les activités de l'homme. La figure 3. illustre le cycle naturel des argiles. Actuellement il faut considérer que les activités humaines ont une large influence dans tous les phénomènes naturels et qu'elles peuvent engendrer des perturbations dans certains processus mentionnés (figure 1.4).

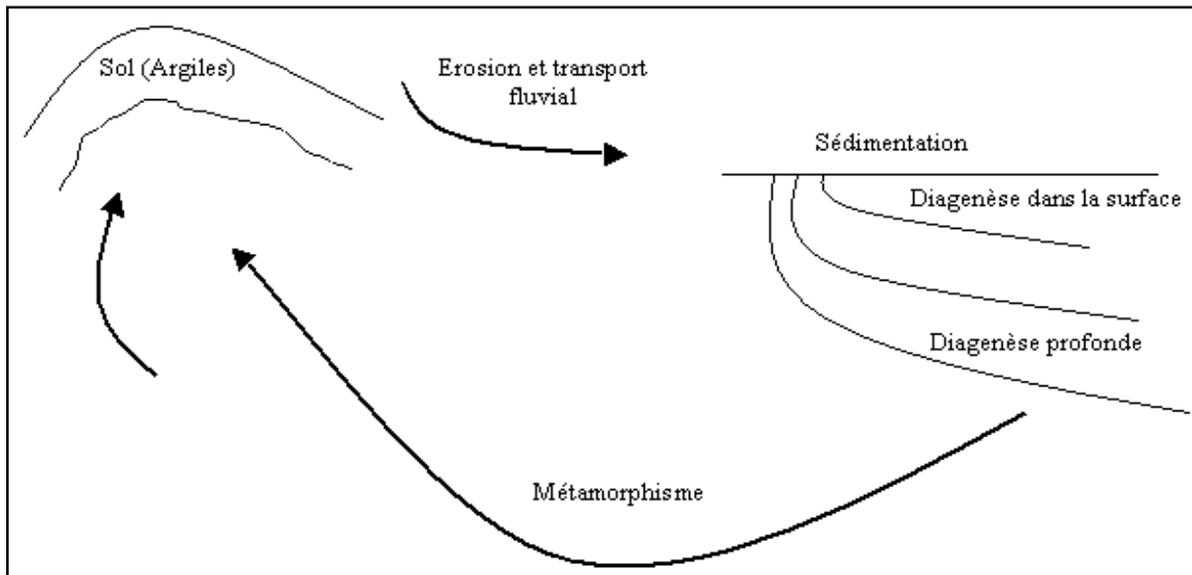


Figure 1.3 Le cycle des argiles

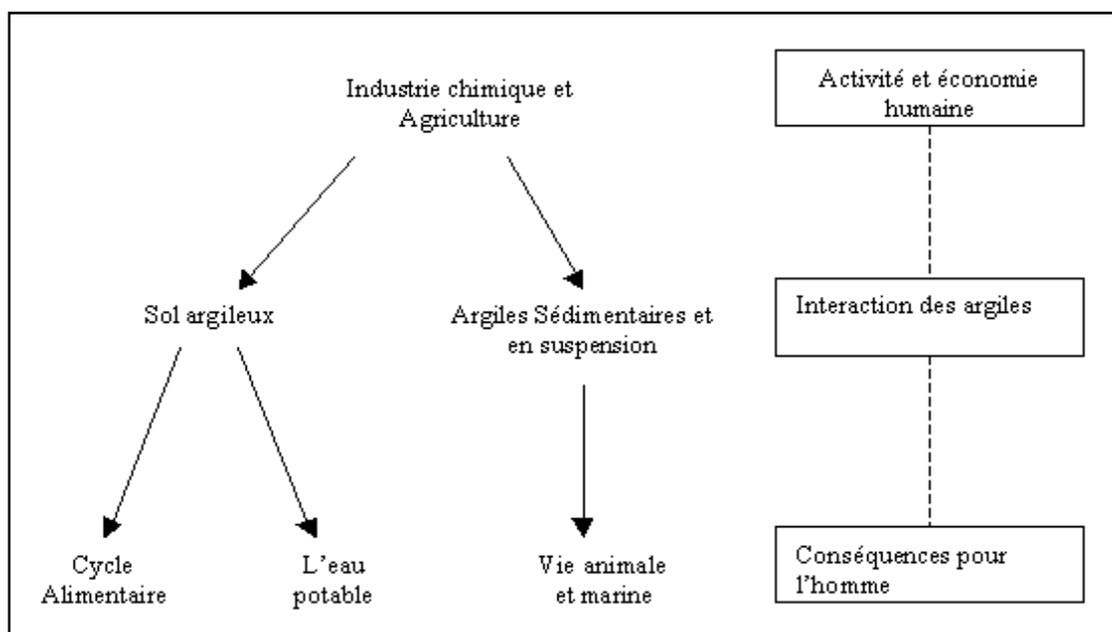


Figure 1.4 Les argiles comme interface entre l'activité humaine (industrielle et agricole)

## 1.4 Hydratation et Gonflement des minéraux argileux

De nombreuses études ont été menées pour étudier le phénomène de l'hydratation et l'évolution du gonflement des phyllosilicates en utilisant des approches et des techniques variées telles que, la diffraction des rayons X aux petites angles, la microscopie électronique, les mesures d'imbibition et d'adsorption, etc.

A travers l'histoire l'hydratation et le gonflement ont été étudiés à l'échelle macroscopique et microscopique. A l'échelle macroscopique les principales approches sont faites par des : méthodes mécaniques (par exemple l'oedomètre, Al- Mukhtar et al., 1999 ; Parcevaux, 1980, etc.), les mesures d'imbibition (Touret, 1988 ; Kamel, 1981 ; Hu et al., 2001 ; Akin et al. 2000 ; Wild et al., 1997 ; Turki, 1987 ; etc.), des courbes d'adsorption (Lassin, 1998 ; Mirosław, 2001). A l'échelle microscopique les études se basent sur la diffraction des rayons X aux petits angles (Touret, 1988 ; Pons, 1980 ; Liyama, 2000), la spectroscopie Infrarouge (Muster et al., 2001 ; Poinson, 1997), la résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  NMR (Delville et Letellier, 1996), la microscopie électronique (Tessier, 1984), les systèmes micro-électromécaniques (Patton et al., 2001), la spectroscopie photoélectrique (Kundakovic et al., 2000), la SFM (non-contact scanning force microscopy) (Luna et Colchero, 2000 ; Gil et Colchero, 2001), etc.

Dans ce travail nous utilisons la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM)(voir chapitre II), couplée à l'analyse d'images, afin d'étudier la cinétique de gonflement ainsi que le potentiel de gonflement à l'équilibre de la bentonite MX80 brute et échangée (chapitre III) à l'échelle de l'agrégat (voir figure 1.5). Dans cette étude, on considère les trois niveaux classiques d'organisation structurale d'une phase argileuse « le feuillet, la particule et l'agrégat » (voir figure 1.6). A l'échelle de l'agrégat on a une distribution aléatoire des particules et par conséquent, les feuillets seront orientés dans un espace tri- dimensionnel. Le fait de travailler dans ces conditions, situe notre étude à une échelle intermédiaire par rapport aux techniques habituellement utilisées, qu'on appellera ici « semi-macroscopique ». Nous avons aussi utilisé ce même appareillage de microscopie électronique pour étudier l'influence de cycles d'hydratation/ déshydratation sur la structuration d'argilites et de la bentonite densifiée à différents taux de compaction (chapitre V et VI).

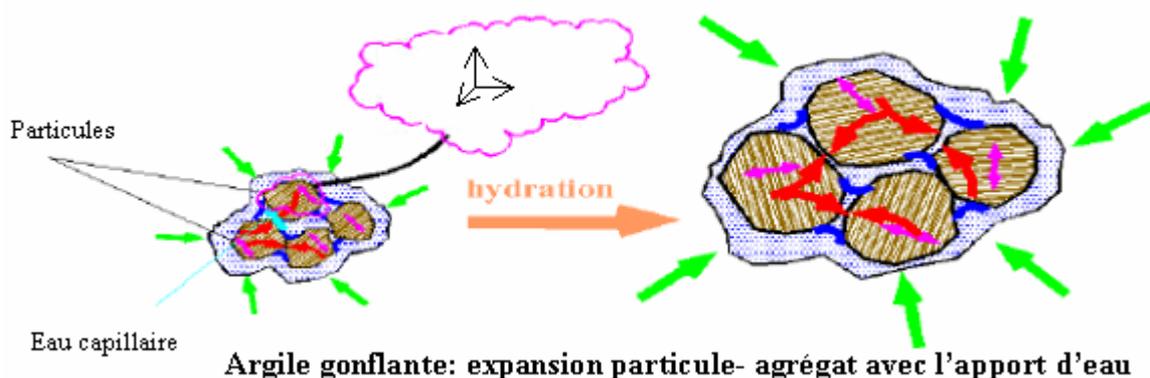
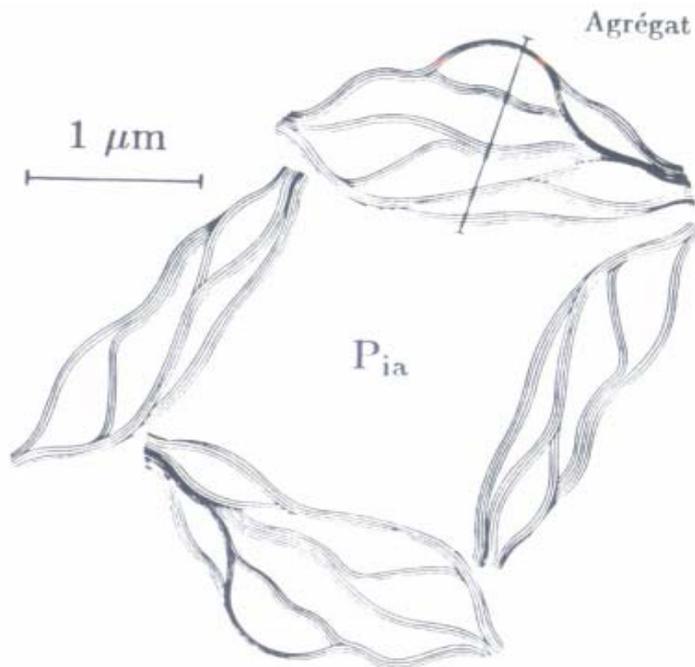
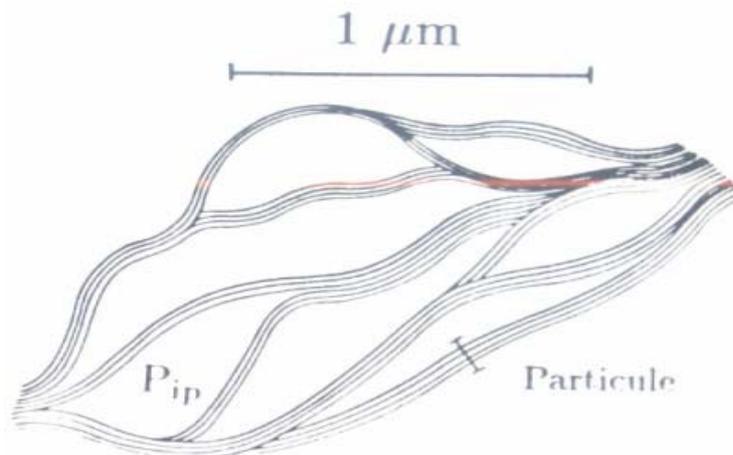


Figure 1.5 Schématisation du gonflement à l'échelle agrégat (ANDRA, 2001, Tome 2)



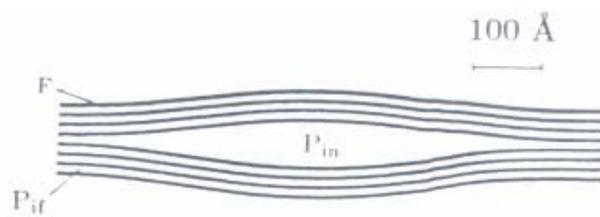
Représentation schématique d'un arrangement d'agrégats

P<sub>ia</sub>: Pore interagrégats



Détail d'un agrégat constitué par association de particules

P<sub>ip</sub>: Pore interparticulaire



Détail d'une particule constituée par  $M = 8$  feuillets

F: Feuillet élémentaire

P<sub>if</sub>: Espace interfoliaire

P<sub>in</sub>: Micropore lenticulaire interne à la particule

Figure 1.6 Représentation schématique de l'organisation texturale d'une phase argileuse (Touret, 1988).

Dans la section suivante, afin de donner une description générale du mécanisme de l'hydratation, on décrira les matériaux argileux comment étant, dans un premier temps un milieu poreux sans considérer la possibilité de gonflement et dans un deuxième temps, en considérant le gonflement.

#### 1.4.1 Hydratation

##### *Généralités*

Deux types d'eau condensée peuvent être distingués dans un matériau poreux : l'eau adsorbée et l'eau capillaire.

L'eau adsorbée est constituée de couches moléculaires du fluide, condensées sur la surface des particules solides. Sa quantité à l'équilibre est déterminée par la surface spécifique du matériau, les conditions hygrothermiques ambiantes (température et pression de vapeur) et le degré d'affinité solide- vapeur.

L'eau capillaire représente la phase liquide remplissant totalement certains pores du milieu et formant des amas plus ou moins étendus. L'interface courbe entre l'eau capillaire et la phase gazeuse joue un rôle fondamental dans ce type de condensation. De part et d'autre de cette interface, règne une discontinuité de pression air- eau appelée pression capillaire  $P_c$  et exprimée par la loi de LAPLACE :

$$P_c = P_a - P_e = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7)$$

où  $\sigma$  = tension superficielle eau- air,  
 $r_1, r_2$  rayons de la courbure principaux de l'interface.

L'état énergétique de cette eau, qu'elle soit capillaire ou adsorbée, peut être caractérisé par le concept de potentiel  $\phi$ . Celui-ci est défini par rapport à un état de référence (eau pure et libre), suivant des considérations purement thermodynamiques (Daian, 1986). Lorsque la phase condensée est en équilibre thermodynamique avec sa vapeur, les potentiels de ces deux phases sont égaux et donnés par la loi de KELVIN généralisée :

$$\phi_L = \phi_V = \rho \frac{RT}{M} \ln H_r \quad (8)$$

où  $H_r = \frac{P_V}{P_{VS}}$  ;  $P_V$  : Pression partielle de vapeur ;  $P_{VS}$  : pression de vapeur saturante,  $\bar{M}$  :

masse molaire ;  $\rho$  : masse volumique.

$H_r$  = humidité relative de la phase gazeuse,

$\phi_L, \phi_V$  = potentiels des phases liquide et vapeur (exprimées en unités de pression)

##### *La condensation purement capillaire*

Historiquement, la loi de KELVIN a été appliquée aux milieux poreux en faisant abstraction de l'eau adsorbée, donnant lieu au modèle de la condensation purement capillaire. Le potentiel se confond alors avec la pression capillaire et les lois de KELVIN et de LAPLACE donnent :

$$\phi = \rho \frac{RT}{M} \ln H_r = -\sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

Dans un pore cylindrique, l'éventuelle interface capillaire est sphérique, de rayon  $\hat{R}$ , telle que :

$$\phi = \rho \frac{RT}{M} H_r = \frac{2\sigma}{\hat{R}} \quad (10)$$

Compte tenu d'un angle de contact (figure 1.5), l'interface ne peut se former que pour :

$$\hat{R} \geq \frac{r}{\cos \alpha}$$

La condensation capillaire dans un pore de rayon  $r$  ne peut donc se produire que lorsque  $H_r$  est supérieur au seuil :

$$H_r > H_{rs} = \exp\left(\frac{-2\sigma\bar{M} \cos \alpha}{\rho RT r}\right) \quad (11)$$

Pour des valeurs croissantes de  $H_r$ , le rayon de courbure  $\hat{R}$  augmente ensuite, complétant le remplissage du pore (figure 1.7). Cette valeur  $H_{rs}$ , appelée seuil de condensation capillaire, constitue la valeur minimale pour laquelle le pore peut contenir un ménisque capillaire. Un pore de rayon  $r$  est donc, soit vide, soit rempli selon que  $H_r$  est inférieur ou supérieur à  $H_{rs}$ . Inversement, à une valeur  $H_{r,0}$  donnée, correspond un rayon de pore :

$$r_0 = -\frac{2\sigma\bar{M} \cos \alpha}{\rho RT \ln H_{r,0}} \quad (12)$$

Pour un matériaux poreux réel, on peut alors distinguer deux catégories de pores : ceux vides ( $r > r_0$ ) et ceux remplis ( $r < r_0$ ).

Cette conception de la condensation est donc une approche purement capillaire. Elle ne tient pas compte de l'existence préalable d'eau adsorbée sur les parois de pores.

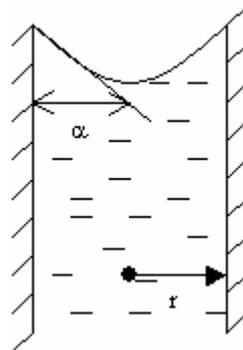


Figure 1.7 Condensation capillaire dans un pore de rayon  $r$ .

On se propose maintenant d'examiner les principales théories de l'adsorption en faisant abstraction de la capillarité.

## *Théories de l'adsorption*

L'adsorption moléculaire de fluide par un solide est généralement représentée par des courbes indiquant l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, en fonction de la pression relative de vapeur, à une température constante donnée.

Diverses théories ont été développées pour expliquer et quantifier l'allure de ces courbes. Les principales sont citées ci-dessous.

### a) Adsorption mono- moléculaire : théorie de Langmuir

Selon Langmuir, la quantité adsorbée à l'équilibre résulte de l'égalité des vitesses d'évaporation et de condensation sur la surface solide.

La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface  $S_a$  recouverte d'adsorbat. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la pression relative  $H_r$  et à la surface libre  $(S_m - S_a)$ ,  $S_m$  désignant la surface spécifique du solide. A l'équilibre, on obtient alors :

$$cH_r(S_m - S_a) = S_a \quad (13)$$

Pour des vitesses moléculaires conformes à la répartition statistique de Boltzmann, la constante  $c$  s'écrit :

$$c = \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (14)$$

avec  $E_1$  = chaleur molaire d'adsorption de la couche adsorbée,

En posant :  $\frac{S_a}{S_m} = \frac{W}{W_m} = \frac{\theta}{\theta_m}$ , il vient :

$$H_r = \frac{W}{c(W_m - W)} \text{ ou } \frac{W}{W_m} = \frac{cH_r}{1 + cH_r} \quad (15)$$

avec  $W$  = teneur en eau massique adsorbée,

$W_m$  = teneur en eau mono- moléculaire, correspondant à la formation d'une couche mono- moléculaire complète sur la surface spécifique du solide.

$\theta$  = teneur en eau volumique et  $\theta_m$  = teneur en eau volumique mono- moléculaire.

La quantité maximale adsorbée, obtenue à  $H_r=1$ , s'écrit :

$$W_{\max} = \frac{cW_m}{1 + c} < W_m \quad (16)$$

La théorie de Langmuir est donc nettement insuffisante, puisqu'elle ne prévoit au maximum qu'une seule couche moléculaire adsorbée.

### b) Adsorption Multimoléculaire : théorie BET

Cette théorie, due à Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer, Emmett et Teller E, 1938), constitue une généralisation multimoléculaire de la loi de Langmuir.

Elle est fondée sur les hypothèses suivantes :

- 1) La surface de pores est recouverte de couches moléculaires superposées. L'équilibre résulte de l'égalité successive des vitesses d'évaporation des couches d'ordre  $i$  et de condensation sur les couches d'ordre  $(i-1)$ .
- 2) La chaleur d'adsorption dans toutes les couches autres que la première est égale à la chaleur de vaporisation :

$E_i > E_L$  avec  $E_L =$  chaleur molaire latente de vaporisation de l'eau, et  $E_i = E_L$  pour  $i > 1$ .

- 3) le nombre de couches pouvant être adsorbées n'est pas limité par la dimension des pores.

L'équation à laquelle ils aboutissent s'écrit alors :

$$\frac{W}{W_m} = \frac{cH_r}{(1-H_r)(1-H_r+cH_r)} \quad (17)$$

avec  $c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$

Cette équation donne une teneur en eau infinie pour  $H_r=1$ , ce qui limite son applicabilité aux valeurs moyennes de  $H_r$ .

La théorie BET est actuellement la plus largement utilisée, mais elle est critiquable sur les points suivants :

- elle néglige les effets d'interaction mutuelle entre molécules adsorbées,
- elle suppose que seule la première couche subit l'effet de surface. Les autres couches énergétiquement équivalentes à un liquide ordinaire, ne pourraient donc pas en principe demeurer en équilibre avec la vapeur non saturante.

Le modèle GAB se propose d'y remédier en tenant compte de la chaleur d'adsorption de toutes les couches moléculaires.

### c) Modèle GAB

Il a été établi indépendamment par les auteurs Guggenheim, Anderson et De Boer (Bizot, 1983).

Il constitue en principe une extension de la théorie BET, dans la mesure où il tient compte d'une chaleur d'adsorption pour toutes les couches moléculaires :  $E_m \neq E_L$ .

L'équation GAB s'écrit alors :

$$\frac{W}{W_m} = \frac{c'\bar{c}H_r}{(1-\bar{c}H_r)(1-\bar{c}H_r+c'\bar{c}H_r)} \quad (18)$$

avec  $\bar{c} = \exp\left(\frac{E_L - E_m}{RT}\right)$  et  $c' = \exp\left(\frac{E_1 - E_m}{RT}\right)$

Ce modèle comme celui de BET n'est physiquement valable qu'en l'absence de condensation capillaire. Son champ d'application théorique ne concerne donc que les faibles et moyennes valeurs de  $H_r$ .

Jusqu'à maintenant nous avons mis théoriquement en évidence, dans le cas de l'équilibre, la présence simultanée dans un milieu poreux de l'eau en phase vapeur et condensée. En fait, cet équilibre résulte de l'uniformité spatiale de grandeurs telles que la température, la pression de chaque phase ou plus généralement du potentiel. La non-uniformité de ces grandeurs conduit à une rupture de cet équilibre et à l'apparition de phénomènes de transfert d'humidité au sein du matériau. La nature et l'intensité de ces phénomènes dépendent de la structure poreuse,

c'est à dire des dimensions et formes de pores et résultent de l'intervention simultanée de mécanismes de transfert divers et couplés (conduction capillaire de liquide, effusion ou diffusion de vapeur, évaporation- condensation,.....). La description théorique de ces types de phénomènes de transport restent en dehors de ce travail, sauf l'imbibition expérimentale qu'on utilise pour décrire grossièrement l'hydratation et le gonflement des matériaux argileux. De plus, dans notre approche, telle qu'elle est décrite au chapitre II, il est impossible de suivre et quantifier ces types de mécanismes de transfert. Le but primordial est d'évaluer indirectement les interactions eau- argiles, en estimant qualitativement et quantitativement la cinétique du gonflement ainsi que le potentiel de gonflement à l'équilibre de certaines argiles. A cette fin on utilise le microscope à balayage environnemental (ESEM) pour l'observation d'échantillons hydratés suivant une méthodologie décrite dans le chapitre III, IV et V (Montes-Hernandez., 2001).

### *Mécanisme de l'hydratation et du gonflement des argiles.*

Les argiles sèches placées au contact d'air humide ou d'eau ont la propriété de s'humecter ou de s'imbiber. Certaines d'entre elles s'hydratent sans montrer d'augmentation de volume. Ce sont essentiellement les kaolinites et les illites de grande taille. D'autres, au contraire, montrent une importante augmentation de volume occasionné par un gonflement des espaces interfoliaires et une réorganisation complète de l'espace poral interparticulaire. Ce sont essentiellement les smectites mais également les vermiculites de petite taille et les interstratifiés illite/smectite.

La cinétique d'hydratation et la vitesse d'imbibition d'une poudre d'argile dépendent de la nature du minéral phylliteux qui constitue l'essentielle du matériau considéré, de la nature du cation se trouvant en position échangeable, de la concentration de la solution d'imbibition et de la température (Turki, 1987 ; Kamel, 1981 ; Wild et al., 1999).

Dans la nature, les matériaux argileux sont soumis à des cycles répétés d'humectation et de dessiccation tels, que l'état initial et l'état final changent d'un cycle à l'autre. Cependant pour décrire la théorie d'imbibition et de gonflement des argiles au niveau expérimental, il est indispensable de considérer un état sec de référence, parfaitement caractérisé (Turki, 1987; Kamel, 1981), c'est à dire des matériaux séchés à 110 °C pendant 48 h et réduits en poudre selon une procédure normalisée. Bien que cet état initial de référence s'éloigne de celui dans lequel les matériaux se trouvent dans la nature, cette méthode permet d'estimer l'évolution de l'hydratation et du gonflement total des argiles de façon standardisée.

On considère toujours que les matériaux argileux correspondent à un milieu poreux fait de deux types capillaires de diamètre différent : les pores interagrégats et les pores interparticulaires (y compris les espaces interfoliaires) (voir figure 1.6). Le modèle de transfert établi en appliquant la loi de Poiseuille tient compte d'un certain nombre d'hypothèses. On considère soit que la tortuosité varie si le rayon des pores reste constant, soit que le rayon varie si la tortuosité reste constante.

Le mécanisme de l'imbibition, c'est à dire de l'ascension d'une solution dans un réseau de tubes capillaires a été revu par Toulemont (1984). Le mouvement du ménisque dans un tube est décrit par l'équation de Washburn, elle-même dérivée de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$q = \left( \frac{4r^2}{32\eta} \right) \frac{\Delta P}{l} \quad (19)$$

$q$  est la densité de flux du liquide dans le tube [ $LT^{-1}$ ]

$r$  est le rayon du tube [ $L$ ]

$\eta$  est la viscosité dynamique de l'eau [ $ML^{-1}T^{-1}$ ]

$\Delta P$  est la différence de pression entre les deux extrémités du tube [ $ML^{-1}T^{-2}$ ]

$l$  est la longueur réelle du tube [ $L$ ]

L'équation de Poiseuille est un cas particulier de l'équation de Darcy :

$$q = K \frac{\Delta P}{L} \quad (20)$$

où  $K$  est la conductivité hydraulique [ $M^{-1}L^3T$ ] et  $L$  est la longueur apparente de l'échantillon [ $L$ ]

On peut utiliser la formule de Poiseuille pour calculer la vitesse d'ascension d'un ménisque dans un tube capillaire vertical rectiligne, de section circulaire. On appelle  $h$  la hauteur du ménisque à l'instant  $t$ , si bien que le trajet parcouru par l'eau  $l = h$  et que la vitesse d'ascension capillaire  $q = dh/dt$  :

$$\frac{dh}{dt} = \left( \frac{4r^2}{32\eta} \right) \frac{\Delta P}{h} \quad (21)$$

La différence de pression  $\Delta P$  est égale à la différence entre la pression  $\Delta P_c$  qui règne à la hauteur capillaire d'équilibre  $h_c$  atteinte lorsque l'imbibition cesse et la pression  $\Delta P_h$  qui règne au temps  $t$  à la hauteur  $h$ . On a alors d'après la loi de Jurin :

$$\Delta P_c = \frac{2\sigma \cos \alpha}{r} = \rho g h_c \quad (22)$$

et par ailleurs :

$$\Delta P_h = \rho g h \quad (23)$$

si bien que :

$$\Delta P = \Delta P_c - \Delta P_h = \rho g (h_c - h) \quad (24)$$

Alors en combinant (21) et (24) :

$$\frac{dh}{dt} = \left( \frac{\rho g r^2}{8\eta} \right) \left( \frac{h_c - h}{h} \right) \quad (25)$$

L'équation (25) est valable lorsque le tube capillaire est droit. S'il est tortueux et si on appelle  $\tau$  la tortuosité, le cheminement réel  $l$  devient égal au produit  $\tau h$ . La vitesse de circulation du ménisque au sein du capillaire tortueux est alors calculé par la formule :

$$\frac{dl}{dt} = \tau \frac{dh}{dt} = \left( \frac{\rho g r^2}{8\eta} \right) \left( \frac{h_c - h}{\tau h} \right) \quad (26)$$

Si les capillaires sont très fins,  $h_c$  est très grand et  $h \ll h_c$ , alors l'équation (26) se simplifie :

$$\frac{dh}{dt} = \left( \frac{\rho g r^2}{8 \eta \tau^2} \right) \left( \frac{h_c}{h} \right) \quad (27)$$

L'équation (27) intégrée donne l'expression (28) suivante appelée équation de Washburn (1921) :

$$h = \sqrt{\left( \frac{\rho g r^2}{4 \eta \tau^2} \right) h_c} \sqrt{t} \quad (28)$$

A l'instant initial  $t = 0$  et  $h = 0$  ; puis la hauteur d'ascension capillaire croît comme la racine carrée du temps.

Dans le cas de l'imbibition d'une poudre faite de grains de quartz broyés ou d'agrégats d'argile, on ne mesure pas la hauteur  $h$  du front d'imbibition mais la teneur en eau  $W$  mesurée en grammes  $H_2O$  par gramme d'argile séchée à  $110^\circ C$ . En fait, on suppose que le front d'humectation est un plan horizontal qui progresse de façon homogène. L'expression de la teneur en eau  $W$  en fonction de la hauteur du front est la suivante :

$$W = \rho \delta p h \quad (29)$$

$\rho$  est la masse volumique de l'eau ( $g/cm^3$ )

$\delta$  est la section du tube ( $cm^2$ )

$p$  est la porosité de la poudre ( $cm^3/cm^3$ )

$h$  est la hauteur d'imbibition (cm)

Lorsque la poudre est faite de grains qui ne gonflent pas, la porosité en fin d'imbibition est égale à la porosité initiale de la poudre sèche. Dans le cas contraire, on considère que la porosité peut être calculée à partir de la teneur en eau à saturation  $W_{sat}$ . Selon la définition de la porosité (valeur inférieure à l'unité et sans dimensions):

$$p = \frac{V_{vide}}{V_{vide} + V_{solide}} \quad (30)$$

La teneur en eau à saturation  $W_{sat}$  mesurée correspond au poids d'eau par gramme de matière sèche ;  $V_{vide}$  est le volume occupé par l'eau et  $V_{poudre}$  le volume occupé par le solide, alors :

$$V_{solide} = \frac{1}{\rho_{solide}} \quad \text{et} \quad V_{vide} = \frac{W_{sat}}{\rho_{eau}}$$

et par là :

$$p = \frac{W_{sat} / \rho_{eau}}{(W_{sat} / \rho_{eau} + 1 / \rho_{solide})} \quad (31)$$

Finalement puisque la densité du solide  $d_s = \frac{\rho_{solide}}{\rho_{eau}}$  on obtient :

$$p = \frac{W_{sat} d_s}{(W_{sat} d_s + 1)} \quad (32)$$

La porosité est un nombre sans dimension ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ).

On obtient ainsi, en combinant les expressions (22), (28) et (29) et en considérant que l'angle  $\alpha$  de mouillage, dans l'expression (22), est nul ( $h_c = 2\sigma/\rho g r$ ) :

$$W(g/g) = \sqrt{\frac{\delta^2 \rho^2 \sigma}{2\eta}} \sqrt{\frac{p^2}{\tau^2}} \sqrt{r} \frac{\sqrt{t}}{m} \quad (32)$$

$m$  est la masse de matière sèche. Cette expression est de la forme :

$$W(g/g) = A_s \sqrt{t_s} \quad \text{ou} \quad W(g/g) = A_h \sqrt{t_h} \quad (33)$$

avec  $t_s$  en secondes ou  $t_h$  en heures, alors  $A_h = A_s \sqrt{3600}$ , où  $A$  représente globalement tous les autres constantes inclues les paramètres porosité et rugosité qui peuvent varier au cours de l'imbibition « milieu déformable ».

D'une manière générale, les paramètres  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\eta$  gardent une valeur fixée. De plus, lorsqu'en régime d'imbibition la structure de la poudre reste la même,  $p$  et  $\tau$  restent eux- aussi constants. En revanche, si la structure de la poudre change au contact avec l'eau, la porosité et la tortuosité se modifient au cours du temps, ceci est le cas des agrégats instables et des smectites. En définitive, il est très compliqué de considérer simultanément la variation de la porosité et de la tortuosité.

a) Variation de la tortuosité en fonction du temps. D'après Turki, (1987), il faut alors introduire une correction de l'équation (32) de sorte que la teneur en eau  $W(g/g)$  apparaisse comme une fonction en  $\sqrt{t}$  plutôt qu'une fonction en  $t^B$  :

$$W(g/g) = \left( \delta \rho \sqrt{\frac{\sigma p^2 r}{2\eta}} * \sqrt{t} \right) \div (\tau_1 t^{(0.5-B)} m) \quad (34)$$

L'exposant  $(0.5-B)$  est positif, si bien que la tortuosité  $\tau$  augmente avec le temps :

$$\tau = \tau_1 t^{(0.5-B)} \quad \text{avec} \quad \tau = \tau_1 \quad \text{pour} \quad t = 1 \text{ seconde} \quad (35)$$

La tortuosité calculée à  $t=1$  seconde, lorsque la prise de poids  $W_1 = A_\delta$  vaut donc :

$$\tau_1 = \left( \delta \rho 3600^B \sqrt{\frac{\sigma p^2 r_1}{2\eta}} \right) \div (A_h m) \quad (36)$$

Après une heure, on a :  $\tau = \tau_1 (3600)^{(0.5-B)}$

b) Variation de la porosité en fonction du temps. Selon Kamel, (1981) une autre manière de suivre l'évolution du gonflement est de calculer la variation de la porosité d'un matériau argileux en fonction de  $1/\sqrt{t}$ . Pour cela, il suppose toujours que le gain de volume n'est dû qu'au microgonflement et donc le volume poral de l'échantillon rempli d'eau ne varie pas au cours du gonflement macroscopique. La valeur relative de la quantité d'eau externe est alors, dans cette hypothèse, donnée par la formule :

$$w_r = \frac{\Delta m - \Delta V}{\Delta m} \quad (37)$$

Avec  $\Delta m$  = gain de poids,  $\Delta V$  = gain de volume et  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , c'est à dire que au cours du temps ( $1/\sqrt{t}$ ) la porosité relative peut se décrire comme :

$$w_r = p = \bar{b} \pm a \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (38)$$

avec  $\bar{b}$  = ordonné à l'origine =  $1 - \frac{\Delta V_0}{\Delta m_0}$  = porosité relative initiale de l'argile sèche, quand

$t=0$ , «  $a$  » correspond à la pente de la droite laquelle peut être positive, négative ou nulle, cependant, il existe aussi la possibilité que certaines argiles présentent des brisures montantes (hectorite-Ca) ou descendantes (hectorite- Li). Une pente nulle indique une porosité relative externe constante en fonction du temps et un remplissage de la porosité initiale. Une pente positive indique que la porosité relative externe augmente avec le temps. Une pente négative indique que la porosité externe diminue avec le temps. Dans un cas, le gonflement s'accompagne d'une augmentation du volume poral ; dans l'autre cas, le gonflement des particules se fait au détriment du volume poral.

#### 1.4.2 Gonflement

Dans la section précédente, nous avons déjà abordé le phénomène d'hydratation dans un milieu rigide et dans un milieu déformable, ce dernier cas pouvant être accompagné d'un gonflement.

Dans cette partie on montrera comment est estimé le gonflement des matériaux argileux et quel est l'intérêt de l'approche présentée. Pour cela, on considérera successivement l'aspect physico- chimique puis mécanique afin d'avoir une vision générale de toutes les techniques actuellement utilisées dans l'étude du gonflement et de montrer la particularité et la complémentarité de l'approche par microscopie électronique à balayage environnementale utilisée dans ce travail.

Dans cette section on essayera d'être plus descriptif, puisque la majeure partie de ce travail se base sur l'étude de gonflement à l'échelle semi-macroscopique de la bentonite MX80 brute et échangée avec différents cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{Ca}^{++}$ ) (Montes-Hernandez et al., 2001).

## Généralités

A travers l'histoire le gonflement des matériaux argileux a toujours été considéré comme une propriété négative car il est le responsable de beaucoup dommages sur les ouvrages et sur le milieu naturel; cependant, actuellement grâce à plusieurs travaux dans cette discipline, on sait que le gonflement des argiles peut jouer un rôle positif important dans le stockage de déchets radioactifs (Pusch, 1992). Définir si le gonflement est une propriété négative ou positive n'est pas le but de ce travail, le but principal est d'essayer de comprendre comment le gonflement de sols argileux qui se développe à l'échelle microscopique se traduit à l'échelle macroscopique par une augmentation de volume iso ou anisotropique, réversible ou irréversible durant l'hydratation/ déshydratation.

En suite nous présentons deux façons théoriques d'étudier le gonflement et comment se place l'approche présentée dans cette thèse par rapport aux approches théoriques.

### *Le gonflement au sens physico- chimique*

Cette théorie se base sur le concept de la double couche, où le système est considéré comme un champ électrique. Dans ce système, les cations sont attirés à la surface des particules par le champ électrique, par contre l'eau peut circuler dans le milieu. Le champ électrique agit donc comme une membrane semi- perméable laissant passer l'eau mais pas les ions. Si la concentration de l'eau dite libre circulant dans le sol est inférieure à la concentration de l'eau de la double couche, il s'en suit une pression osmotique de répulsion, s'exprimant par un gonflement, et déterminée par l'équation de Vant' Hoff :

$$P_o = RT * (C_1 - C_2) \quad (39)$$

où :

$P_o$  = pression osmotique de répulsion

$R$  = constante de gaz parfaits : 85 kg cm/ mole °K

$T$  = Température absolue (°K)

$C_1$  = Concentration de la double couche mole/m<sup>3</sup>

$C_2$  = Concentration du liquide interstitiel mole/m<sup>3</sup>

Sans détailler ici la théorie de la double couche qui a été développée par ailleurs (Runacher, 1970), nous montrons les principaux résultats.

L'épaisseur de la double couche associée à une particule est donnée par la relation :

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\overline{D}k_b T}{8\pi C_2 \varepsilon^2 z}} \quad (40)$$

où :

$\frac{1}{K}$  épaisseur de la double couche (cm)

$\overline{D}$  constante diélectrique du milieu liquide

$k_b$  constante de Boltzmann

$\varepsilon$  charge électrique de l'électron

$T$  température absolue

$z$  valence des cations

$C_2$  concentration du milieu liquide

Le gonflement représentant l'extension des doubles couches, ce phénomène se développera en particulier avec :

- i) une diminution de la concentration du liquide interstitiel
- ii) une diminution de la valence des ions
- iii) une augmentation de la taille des ions hydratés
- iv) une augmentation de l'adsorption d'anions
- v) une augmentation de la constante diélectrique

En considérant un modèle de sol constitué de particules équidistantes de  $2d$  et de longueur infinie, la pression de gonflement  $P_s$ , entièrement supportée par la pression de répulsion de la double couche, a pu être approchée par l'expression (Runacher, 1970) :

$$\log\left(\frac{P_s}{RTC_1}\right) = \log 64 - 0.4343 \left[ 2z\sqrt{\beta C_1} \left( X_0 + \frac{e}{\gamma_s S_m} \right) \right] \quad (41)$$

où :

$\beta = 1,06 \cdot 10^{15}$  cm/m moles pour l'eau à 25 °C

$\gamma_s$  = densité de grains g/cm<sup>3</sup>

$X_0 = \frac{4}{z\beta\sigma}$  ;  $\sigma$  = charge superficielle des particules meq/mm<sup>2</sup>

$e$  = indice des vides

$S_m$  = surface spécifique g/cm<sup>2</sup>

On en déduit un indice de gonflement :

$$C_s = \frac{de}{d(\log P_s)} = \bar{\alpha} S_m \quad (42)$$

$$\text{avec } \bar{\alpha} = \frac{-\gamma_s}{0,87z\sqrt{\beta C_1}}$$

L'indice de gonflement  $C_s$  est proportionnel à la surface spécifique du matériau.

La théorie de la double couche reste évidemment limitée par les hypothèses faites sur le milieu ( par exemple : pas d'interaction entre les ions, particules infinies et parallèles, etc...).

On peut en première approximation dire que la théorie de la double couche est applicable quand le moteur du gonflement est la pression de répulsion osmotique, c'est à dire quand on a comme système des sols sursaturés en cations en présence d'une eau de circulation à faible concentration ionique.

Du point de vue cristalochimique, le gonflement des argiles est pratiquement défini par la nature des cations contenus dans l'espace interfoliaire ; par exemple, si les cations disposés dans l'espace interfoliaire sont monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), il y aura une excellente capacité d'adsorption d'eau, car la force de répulsion effectuée entre les feuillets est grande pour ces deux types de cations (Luckhan et Rossi, 1999). Par contre, si les cations disposés dans l'espace interfoliaire sont divalents l'énergie de répulsion est plus faible et alors la capacité d'adsorption est aussi plus faible. En conclusion, deux types de mécanismes sur le gonflement peuvent être distingués suivant l'agrandissement de l'espace basal entre les feuillets.

- Gonflement cristallin. Il résulte de l'adsorption monomoléculaire d'eau sur les surfaces internes et externes des feuillets, c'est à dire, dans les espaces interfoliaires et sur la surface extérieure du feuillet ; ce type d'adsorption d'eau est lié principalement par des liaisons hydrogène. Par exemple, l'espace interfoliaire d'une montmorillonite typique a la capacité d'augmenter de 10-20 Å (Norrish, 1954). Le gonflement dans cette région est dû principalement à l'hydratation des cations interfoliaires; de plus, il a été démontré par une théorie thermodynamique (Van Oss et Giese, 1995) que la surface de la montmorillonite-Na est hydrophile, ce qui explique aussi pourquoi cette argile a une large capacité d'adsorption d'eau.

- Gonflement osmotique. La montmorillonite saturée avec des cations polyvalents a normalement un espacement interfoliaire à 10 Å, à cause de l'effet répulsif de l'ion d'hydratation. Cependant, si la montmorillonite contient un cation de faible taille, tel que Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup> l'espace interfoliaire peut augmenter de 30 à 40 Å par sauts discrets. Une partie de l'eau est fixée sur les faces des feuillets et l'autre partie correspond à l'état d'hydratation des cations. Puis a lieu une étape continue (figure 1.8) où l'expansion de l'espace interfoliaire peut atteindre quelques centaines d'Angstroms car les seules forces d'opposition à l'expansion sont les forces de Van der Waals, très faibles par rapport aux forces de répulsion osmotique (Luckhan et Rossi, 1999).

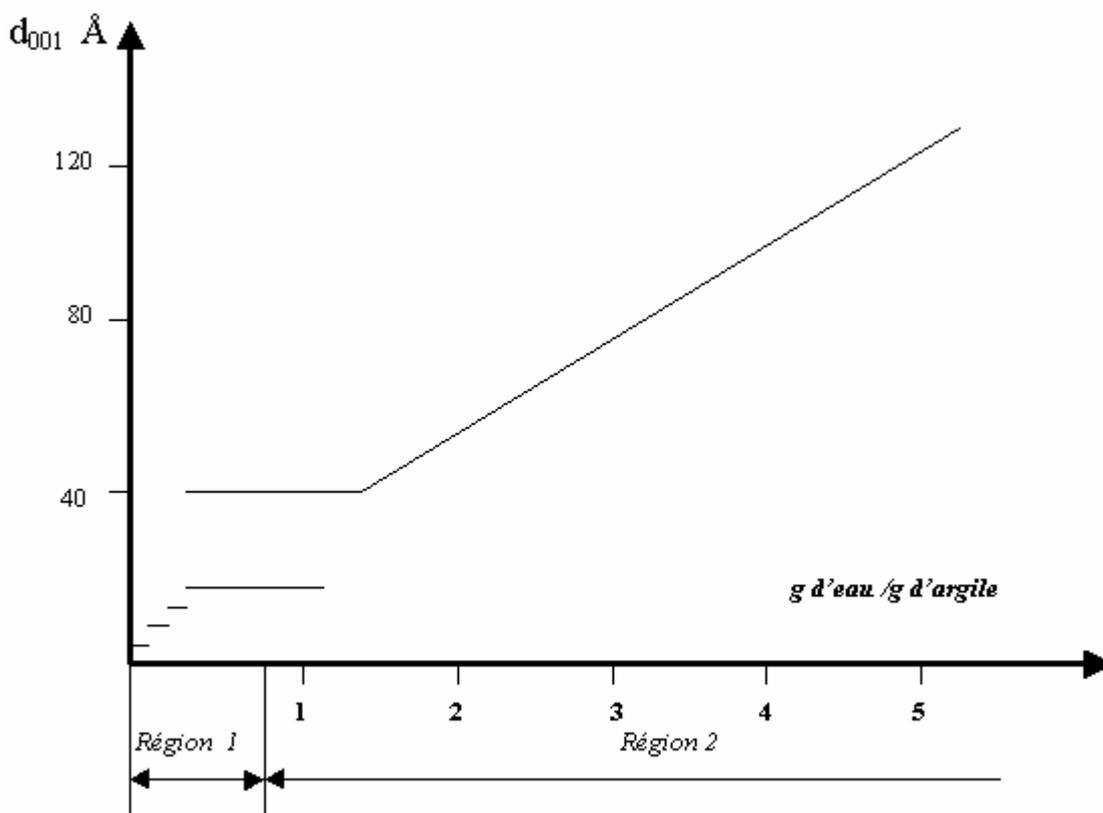


Figure 1.8 Gonflement d'une montmorillonite Na d'après Norrish (1954)

### *Le gonflement au sens mécanique*

Au niveau d'un sol dans un milieu naturel, le phénomène de gonflement, de même que le tassement, provient d'une modification de l'état des contraintes dans le sol en présence d'eau. Notre travail ne correspond pas à un cas de gonflement dû à 100% à la contrainte mécanique

car dans le système expérimental utilisé il n'est pas possible de suivre la mécanique du fluide. Dans cette section, on fait un rappel succinct des bases de la mécanique de sols concernant l'état des contraintes dans le sol. Enfin, on décrit les principales méthodes mécaniques expérimentales pour estimer le potentiel de gonflement.

#### a) Contraintes dans un sol

Un sol est un système constitué de 3 phases : une phase solide (les particules solides), une phase liquide (eau interstitielle), et une phase gazeuse (bulles d'air ou film d'air continu).

Le sol est saturé si la phase gazeuse disparaît, c'est à dire si tous les vides interparticulaires sont occupés par l'eau interstitielle.

Dans un sol saturé soumis à une contrainte totale  $\sigma$  (géostatique ou surcharge extérieure),  $\sigma$  se décompose en :  $\sigma = \sigma' + u$  (théorie de Terzagui)  $u$  étant la pression interstitielle à savoir pression de l'eau des pores et  $\sigma'$  la contrainte effective, c'est à dire la contrainte qui s'exerce sur le squelette solide.

Si le sol a la possibilité de se drainer et s'il est à l'équilibre, la pression interstitielle  $u$  est nulle et on a  $\sigma = \sigma'$ .

Si l'élément de sol considéré est situé sous la nappe phréatique à une cote  $z$ , la pression interstitielle est égale à la pression exercée par la colonne d'eau susjacente  $u = \gamma_w z$ .

Si par contre il se situe au-dessus de la nappe phréatique, il peut être saturé par capillarité ou non, selon les caractéristiques du matériau qui le compose et la distance qui le sépare du toit de la nappe.

L'attraction entre les molécules adjacentes à la surface d'un fluide (tension de surface) lui permet de s'élever dans un capillaire au-dessus de la ligne de pression atmosphérique. La hauteur de fluide dans le capillaire est donnée par la loi de Jurin (équation 22).

C'est ce phénomène qui permet à un sol de retenir de l'eau au-dessus du toit de la nappe, par l'intermédiaire de son réseau poreux.

En conclusion on peut dire que la saturation d'eau d'un sol au-dessus ou au-dessous de la nappe phréatique dépend de sa texture.

#### b) Méthodes mécaniques pour estimer le gonflement

Les méthodes disponibles pour estimer le potentiel de gonflement sont groupés en trois catégories : méthodes empiriques, méthodes de consolidation et méthodes de succion. Une autre classification plus simple regroupe ces méthodes en : méthodes directes et méthodes indirectes (Al-Rawas, 1999). Pour faciliter notre description dans les prochaines sections on adoptera la deuxième classification. De plus, la méthode d'estimation de gonflement que nous proposons est classée comme une méthode directe à l'échelle semi-macroscopique ou « agrégat » (voir fig. 1.5 et 1.6).

Pour finaliser ce chapitre de fondements théoriques on décrit quelques concepts qui concernent les méthodes indirectes et directes utilisées pour estimer le gonflement.

##### *i) Méthodes indirectes*

On entend par propriétés géotechniques des sols les limites d'Atterberg, la limite de retrait, les tests de gonflement libre, la fraction granulométrique inférieure à 2 microns, la teneur en eau, la densité sèche, etc. De nombreuses études ont été menées afin d'estimer le taux de gonflement et la pression de gonflement à partir de ces divers paramètres.

Par exemple, le taux de gonflement  $S$  d'un échantillon, serti latéralement en présence d'eau sous une surcharge de  $0,07.10^5$  Pa, préalablement compacté à la teneur en eau optimale et à la densité maximale, est estimé en fonction de l'indice de plasticité  $I_p$  du sol  $S = 21,6.10^{-5}$ ,  $I_p=2,44$  (Gromko, 1974). Cette relation s'applique seulement aux sols contenant entre 8% en 65% d'argile. Le tableau 1.2 donne la relation entre le taux de gonflement et l'indice de plasticité.

Taux de gonflement	%	$I_p$
Faible	0-1,5	0-10
Moyen	1,5-5	10-20
Elevé	5-25	20-35
Très élevé	>25	>35

Tableau 1.2. Relation entre le taux de gonflement et l'indice de plasticité.

Vijayvergiya et Ghazzaly (1973) ont défini à partir de  $I_p$  et de la limite de liquidité  $W_L$  une droite qui sépare les sols gonflants des sols non gonflants.

Les sols argileux présentent un retrait volumique lors de l'évaporation de l'eau interstitielle. Le retrait volumique en fonction de la teneur en eau  $W$  est linéaire jusqu'à une teneur en eau  $W_R$  définie comme la limite de retrait et la teneur en eau de saturation du sols. Alors la limite de retrait et l'indice de retrait  $I_R = W_L - W_R$  apparaissent comme des éléments fondamentaux pour l'étude de variations de volume des sols.

On définit l'activité de gonflement  $SA$  d'un sol par le rapport de l'indice de retrait  $I_R$  à la fraction  $C$  inférieure à  $2 \mu\text{m}$  (exprimée en %) :

$$SA = \frac{I_R}{C} \quad (43)$$

Le taux de gonflement d'un sol  $S$  augmente avec la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$ . Alors une relation entre  $S$  et  $C$  est établie par Seeds et al., (1962) :

$$S = K_s C^X \quad (44)$$

où  $X$  et  $K_s$  dépend du type de sol étudié. Le coefficient  $K_s$  a été relié à l'activité de gonflement  $SA$  par Ranganatham et Satyanayarana (1965).

$$K_s = \hat{\alpha}(SA)^y \quad (45)$$

L'indice de gonflement libre  $I_G$  est défini à partir d'une mélange de  $10 \text{ cm}^3$  de sol sec tamisés à  $40 \mu\text{m}$  (non compactés) avec  $100 \text{ cm}^3$  d'eau :

$$I_G = \frac{(V_f - V_i)}{V_i} * 100 \quad (46)$$

$V_i$  étant le volume de sol initial ( $10 \text{ cm}^3$ ) et  $V_f$  étant le volume de sol final (après essai). Ce test est très simple à réaliser, mais il a été démontré depuis long temps (Vayssade, 1978) que la valeur  $I_G$  est assez mal corrélée au potentiel de gonflement réel des sols. Cependant, on peut l'utiliser comme une première référence.

A partir des caractéristiques géotechniques précédemment décrites, Gromko (1974) a proposé une classification du potentiel de gonflement de sols (Tableau 1.3).

$\%<1\mu$	$I_p$	$W_R$	Taux de Gonflement (%)	Potentiel de Gonflement
>28	>35	<11	>30	Très fort
20-31	25-41	7-12	20-30	Fort
13-23	15-28	10-16	10-20	Moyen
<15	<18	>15	<10	Faible

Tableau 1.3. Classification du potentiel de gonflement des sols (d'après Gromko)

### ii) Méthodes directes

L'exposé précédent, qui n'est pas exhaustif, montre le grand nombre de méthodes et de lois différentes mises au point pour estimer le gonflement des sols de façon indirecte, c'est à dire sans faire d'essai de gonflement. Voici un rappel de méthodes directes.

D'après quelques auteurs Parcevaux, (1980) ; Waddah-Abdullah, (1999) ; Bauer-Plaindoux, (1998) ; El-Sohby, (1995) ; Al-Rawas, (1999, 1998) ; Wild et al., (1999) ; Delage, (1998) ; Al-Mukhtar, (1999) ; Basma, (1996) ; Wüst et McLane, (2000) ; Gasmi et al., (2000) ; Chertkov et Ravina, (2000) ; Komine et Ogata, (1994) et Lake, (2000), on peut résumer que les dispositifs expérimentaux pour estimer directement le potentiel de gonflement ont beaucoup évolué jusqu'à nos jours mais les plus utilisés sont : le dispositif oedométrique uni-dimensionnel à volume constant et/ou à volume variable. Dans le premier cas, on applique une pression axiale dans le réservoir contenant l'échantillon en fonction du temps, cette pression devant être capable de maintenir le volume du réservoir constant durant l'imbibition de l'échantillon. ceci veut dire qu'on estime l'évolution de la pression ( $P_g$ = pression de gonflement) générée par l'échantillon durant l'imbibition en fonction du temps. Dans le deuxième cas on mesure le déplacement vertical d'un piston en fonction du temps, ce déplacement étant produit par l'échantillon en train de s'imbiber d'un fluide . Le déplacement vertical peut finalement se traduire comme une augmentation de volume en %.

Il existe aussi le dispositif tri- axial, lequel est capable d'estimer la déformation de l'échantillon dans les trois dimensions. En pratique, il est moins utilisé à cause de la complexité d'interprétation et d'application des résultats.

La construction de chaque dispositif et la préparation de l'échantillon dépend en premier lieu des normes internationales (par exemple l'ASTM), des besoins de la recherche et des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux. Il est clair qu'il est indispensable de se rapprocher au mieux des conditions des systèmes naturels, mais il est difficile par ailleurs de corréler le potentiel de gonflement avec les autres propriétés mécaniques, chimiques ou encore de transfert.

Dans ce travail, nous utilisons un dispositif de microscopie électronique à balayage environnemental, tel qu'il a été mentionné dans plusieurs paragraphes. Ce dispositif expérimental ne correspond à aucun dispositif cité plus haut, puisqu'on estime l'augmentation de la surface d'un agrégat stable en fonction du temps et/ou l'humidité relative (voir chapitre III); c'est-à-dire qu'on suit une évolution bi- dimensionnelle à plusieurs humidités relatives en prenant comme référence l'état sec à  $H_r=2.5\%$ .

La principal avantage de cette méthode par rapport aux méthodes mécaniques et d'imbibition, est la rapidité d'obtention des résultats qualitatifs (photos) et quantitatifs (mesures de surfaces d'expansion par analyse digitale d'images). Par contre, elle est limitée pour ce qui est des mesures de gonflement libre sur les poudres à l'échelle de l'agrégat.

## CHAPITRE II

### **Mise au point de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et de l'analyse digitale des images.**

#### **2.1 Introduction**

La microscopie électronique est un outil très utilisé dans l'étude de matériaux organiques et inorganiques. En fait, c'est grâce à la haute résolution de cette technique qu'on connaît actuellement la morphologie et la structure de beaucoup de matériaux.

En géologie et géochimie la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont des outils fondamentaux pour identifier la nature de la matrice et la structure poreuse d'une roche. Le couplage avec les rayons X, permet de réaliser des analyses quantitatives ponctuelles sur l'échantillon, et ainsi de caractériser et différencier les minéraux dans une roche. Il convient aussi de mentionner que les images obtenues par microscopie électronique à partir des électrons secondaires ou rétrodiffusés peuvent être traitées à l'aide d'outils informatiques afin d'obtenir plus d'information sur la constitution minéralogique et la structure poreuse d'une roche.

Cette technique permet d'obtenir des données précieuses pour les géologues, les chimistes, les géochimistes, les biologistes, etc. Avant les années 90 la réussite dépendait de la préparation de l'échantillon. De plus, il n'était possible d'envisager que des manipulations en état statique. A partir des années 90, une des avancées technologiques en microscopie électronique à balayage a été l'ESEM, qui a permis de changer la philosophie de recherche: on est passé de procédures statiques à des procédures dynamiques. Ceci veut dire qu'il est actuellement possible de suivre des processus *in situ*, grâce à l'installation d'un système de pompage différentiel dans la colonne électronique, qui permet d'avoir un faible vide dans la chambre de l'échantillon. En conséquence il est possible d'hydrater ou déshydrater un échantillon et mieux encore, il n'est pas nécessaire de traiter l'échantillon pour l'observer (Donald, 2000 ; Jenkins et Donald, 2000 ; Baker, 1993, 1995 ; Lencki, 1999 ; Mouret, 1999).

De plus, il est possible d'installer plusieurs options d'analyse dans l'ESEM, tel qu'un micro-injecteur, un analyseur de rayons X, une platine de chauffage, une platine de refroidissement, etc. afin d'augmenter le nombre d'applications (Timofeeff, 2000 ; ElectroScan Corporation (notice), 1999 ; Rodriguez- Navarro, 1998). Cependant, certaines options ne sont pas compatibles les unes avec les autres. Le microscope (ESEM) qui est utilisé dans ce travail est équipé d'une platine de refroidissement (Platine Peltier), c'est pourquoi seule la Platine Peltier sera décrite dans ce chapitre.

Dans ce deuxième chapitre nous ferons une description simplifiée de l'ESEM en considérant les types d'expériences faites dans cette thèse et surtout, nous considérerons l'application et l'utilisation de la platine de refroidissement pour étudier les interactions argiles- eau. Ce dispositif est installé au CEPE (Centre d'Ecologie et Physiologie Energétique) de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg).

Enfin, nous décrivons la méthodologie de l'analyse informatique des images faites par ESEM, afin d'estimer le gonflement bidimensionnel de la bentonite MX80.

## 2.2. Fondements de l'ESEM

### 2.2.1 Principe de l'ESEM

La particularité de l'ESEM est d'avoir un système de pompage différentiel qui sépare la chambre de la colonne; ainsi la colonne est soumise à vide élevé ( $10^{-5}$  torr), alors que dans la chambre règne une pression de quelques Torr (0.1-20 torr) (figure 2.1). La pression dans l'ESEM est conditionnée par un flux de gaz au niveau des différents diaphragmes du système (Donald, 2000 ; ElectroScan Corporation (notice), 1999). Ce gaz est en général inerte, mais on peut aussi introduire un gaz réactif dans la chambre de l'ESEM; en fait, le choix du gaz est limité par ses propriétés, telles que la toxicité, l'inflammabilité et la réactivité chimique avec les composés de la chambre (ElectroScan Corporation (notice), 1999). En ce qui concerne notre travail, dans toutes les expériences menées nous avons utilisé la vapeur d'eau qui avait à la fois le rôle de gaz d'ionisation pour la formation de l'image, et de fluide d'hydratation de l'échantillon.

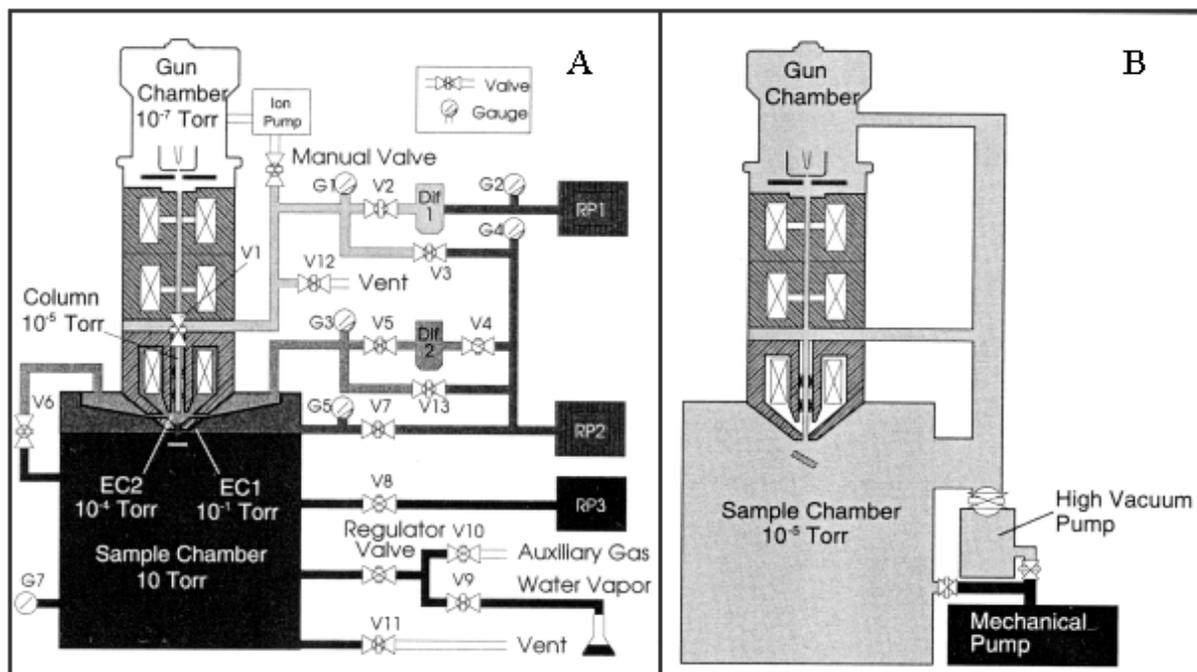


Figure 2.1 Diagramme de flux comparatif: A) Microscopie Electronique à Balayage Environnemental, B) Microscopie Electronique à Balayage Conventionnel.

Comme dans un MEB conventionnel ce sont les électrons secondaires issus de l'échantillon en interaction avec les électrons primaires du faisceau, qui sont utilisés pour former l'image. Dans l'ESEM le faible vide dans la chambre permet de maintenir un échantillon dans un état hydraté, mais n'est pas suffisant pour permettre la formation d'une image. Il faut trouver un compromis pour satisfaire deux exigences : tout d'abord, s'assurer que la dispersion des électrons émis, qui passent par une région gazeuse dans la chambre, ne dégradent pas la résolution de l'image et ensuite avoir un détecteur capable d'opérer à faible vide (Donald, 2000). Le détecteur Everhart- Thorley (ET) utilisé dans le CSEM ne fonctionne pas dans l'environnement gazeux de l'ESEM. Dans l'ESEM on utilise un détecteur secondaire environnemental (ESD). La plus récente génération de l'ESD est le « Gaseous Secondary

Electron Detector » (GSED), lequel permet une bien meilleure résolution de l'image. Il suffit d'appliquer un potentiel positif de quelques centaines de volts dans le système, pour que le détecteur collecte les électrons secondaires émis par l'échantillon, et qui sont accélérés dans son champ. L'autre point particulier de l'ESEM est que le gaz de la chambre sert d'amplificateur du signal; les électrons secondaires accélérés entrent en collision avec les molécules de gaz de la chambre en les ionisant, et produisent des électrons additionnels appelés électrons secondaires environnementaux, et des ions positifs. Les électrons de cette cascade sont ainsi collectés comme un signal amplifié de l'émission secondaire. Les ions positifs quant à eux sont attirés par la surface de l'échantillon et neutralisent les charges négatives accumulées à la surface des échantillons peu conducteurs ou isolants (Figure 2.2). Le taux de dispersion des électrons joue un rôle très important dans la résolution d'une image. En fait cette dispersion est liée à la distance de travail (distance entre le diaphragme qui divise la colonne de la chambre et l'échantillon). Le taux de dispersion des électrons est défini par le nombre de collisions avant de réagir avec la surface de l'échantillon. Le nombre de collisions des électrons dépendra du nombre de molécules du gaz par unité de volume, de la taille effective des molécules et de la distance de déplacement de l'électron vers le gaz (ElectroScan Corporation (notice), 1999).

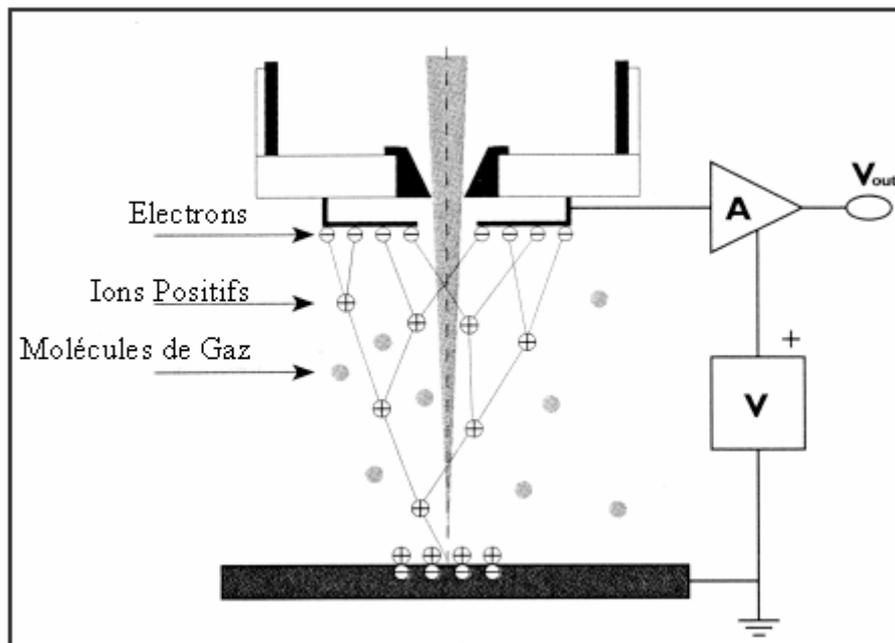


Figure 2.2 Représentation schématique de l'ionisation d'un gaz dans la chambre de l'ESEM

En pratique hydrater ou sécher un échantillon dans la chambre de l'ESEM est assez facile car il suffit de changer la pression en se référant au diagramme de phases de l'eau (figure 2.3). Il ne faut pas oublier que la chambre est isotherme ( $\pm 23$  °C) et que chaque stade d'hydratation à l'équilibre dépend de l'humidité relative conditionnée mais aussi des propriétés physico-chimiques du matériau et de la taille des particules.

Il faut considérer qu'à chaque changement de pression une nouvelle mise au point est nécessaire; pour optimiser l'image il faut toujours choisir la distance de travail en fonction de la pression de la chambre. En général à faible humidité relative (<50%), la distance de travail doit être supérieure à 10mm. Au contraire, si l'humidité est forte (>50%) la distance de travail optimale doit être inférieure à 10 mm.

Pour conclure cette section, Il faut également mentionner que la complexité du système (chambre + échantillon) par rapport au mécanismes de transfert de masse ou d'énergie dépend de l'option analytique installée; ainsi dans notre travail par exemple, on utilise une platine de refroidissement, ce qui implique de toujours considérer un gradient de température entre la chambre isotherme ( $\pm 23^{\circ}\text{C}$ ) et la platine de refroidissement de l'échantillon où la température peut varier de  $-5$  à  $60^{\circ}\text{C}$  (explication complète en section 2.3).

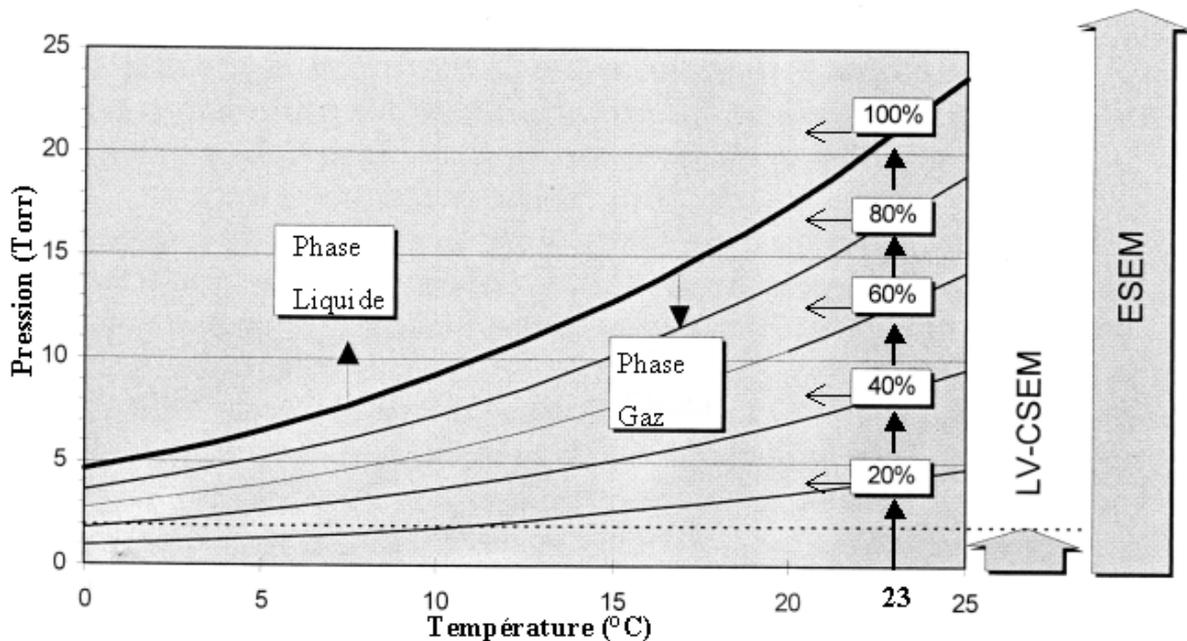


Figure 2.3 Diagramme de phases de l'eau

## 2.2.2 Caractéristiques de l'ESEM utilisé

Le microscope électronique à balayage environnemental est de type Philips XL30 ESEM LaB<sub>6</sub>. L'instrument est équipé d'une source électronique en hexaborure de Lanthane. Cet appareil est également équipé d'une platine de refroidissement (Platine Peltier).

Le contrôle du microscope se fait en utilisant des logiciels informatiques qui fonctionnent dans un environnement Microsoft Windows NT.

## 2.3 Platine de refroidissement (Platine Peltier)

### 2.3.1 Introduction

La platine de refroidissement est utilisée pour condenser l'eau sur l'échantillon, maintenir ce dernier hydraté ou le sécher dans la chambre de l'ESEM. Ce dispositif comprend un système thermoélectrique et un système d'adaptation relié à l'interface de contrôle informatique. Le système thermoélectrique installé sur l'ESEM est piloté par le système d'adaptation. Par contre, la température est contrôlée manuellement. L'incertitude en température de la platine au niveau du capteur est estimée à  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Cependant, il existe une incertitude quant à l'efficacité de transfert d'énergie de la platine vers le porte-échantillon et du porte-échantillon vers l'échantillon. En pratique, faire ce type de bilan d'énergie est très difficile mais sachant que le porte échantillon construit en acier est de dimension cylindrique faible

(diamètre=0,9cm ; épaisseur=0,5cm), on peut considérer que le transfert de température jusqu'à l'échantillon est efficace et que l'incertitude est très faible; dans ce travail, nous avons considéré que cette incertitude est négligeable, et afin d'optimiser les transferts nous travaillons avec des échantillons de très faible épaisseur (figure 2.4).

La platine permet de travailler dans un intervalle de températures entre  $-5$  à  $+60$  °C.



Figure 2.4 Platine de refroidissement installé dans la chambre de l'ESEM

Au début de ce chapitre nous avons mentionné qu'il suffit de changer la pression pour modifier l'humidité relative dans la chambre de l'ESEM. Cependant, comme on le voit sur la figure 2.3 la température de la chambre restant constante ( $\pm 23$ °C), ceci implique qu'il faut des conditions de pression de 2 à 21 Torr pour amener l'échantillon d'un environnement sec à un environnement à 100% d'humidité relative. Cette opération est techniquement faisable, mais le fait d'opérer à des pressions supérieures à 10 Torr rend l'optimisation de l'image plus difficile. Grâce à la platine de refroidissement installée sur l'ESEM, on peut condenser l'eau sur l'échantillon à des pressions inférieures à 10 Torr. Dans ce cas, il y a trois possibilités (Figure 2.5) : 1) on fixe une température (par exemple 9 °C) et on ne fait varier que la pression ; 2) Variation simultanée de la pression et de la température et; 3) on fixe une pression (par exemple 6 Torr) et on ne fait varier que la température. Toutes les trois possibilités peuvent être envisagées sans difficulté et avec une bonne optimisation de l'image (figure 2.6). Le seul inconvénient à prévoir est l'efficacité et la reproductibilité de chaque type de manipulation. Après plusieurs séries de tests on a pu constater que la meilleure option est de conditionner une température et donc de suivre une évolution de séchage, d'hydratation ou de condensation en changeant la pression. La raison de ce choix se base sur les faits suivants: 1) le volume de la chambre est très grand par rapport à celui de l'échantillon, 2) la pression est conditionnée au niveau de l'ensemble de la chambre alors que la température l'est au niveau

de l'échantillon. On atteint plus rapidement un équilibre de la pression dans l'ensemble de la chambre après modification de la température. Ceci signifie que l'humidité relative considérée dans un diagramme pression- température de l'eau est plus proche de la réalité quand on modifie la pression plutôt que la température.

Pour s'assurer des réelles conditions d'humidité relative dans l'option d'une modification de température il faudrait faire un bilan de matière et d'énergie entre l'échantillon et l'environnement de la chambre ce qui est en dehors du cadre de cette thèse.

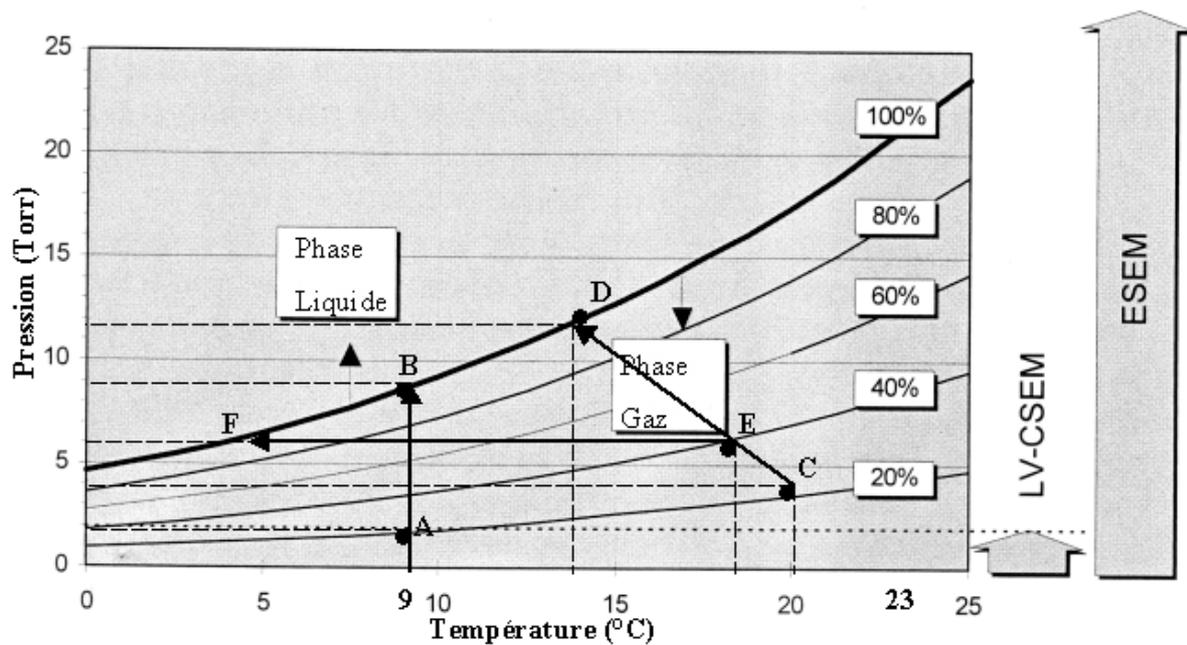


Figure 2.5 Trois manières différentes de condenser l'eau sur la surface d'un échantillon :

- 1) A-B Condensation à température constante ;
- 2) C-D Condensation à pression et température variables ;
- 3) E-F Condensation à pression constante.

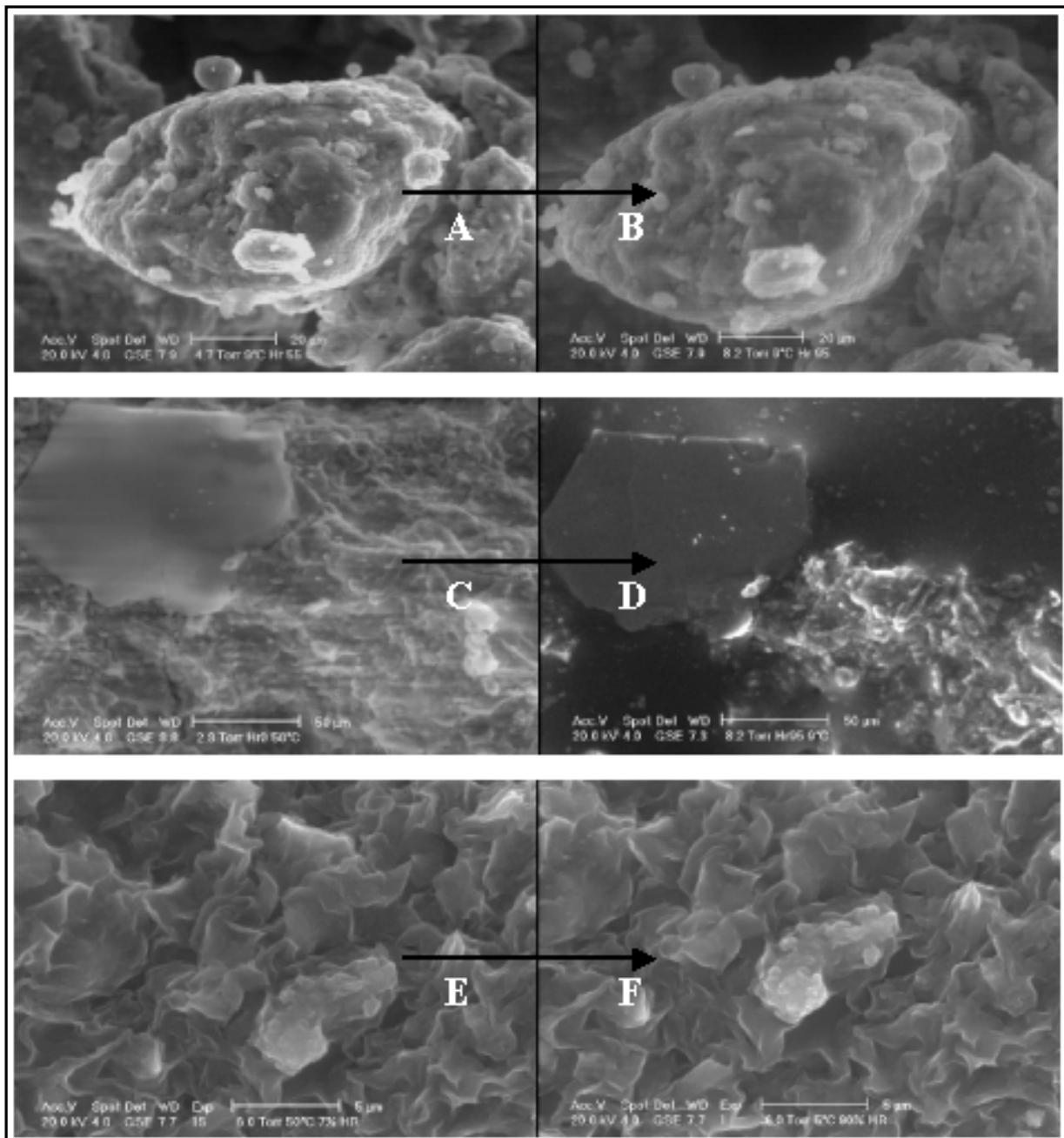


Figure 2.6 Images ESEM. Trois manières différentes d'hydrater un échantillon in situ : A-B hydratation de la Bentonite MX80 à Température constante (9°C), augmentation de la pression de 4,5 torr à 8,2 torr ; C-D condensation d'eau sur une « argilite » à pression et température variables, C (T=50°C, P=2,3torr) et D (T=8°C, P=8.6torr) ; E-F Hydratation de la bentonite à pression constante (6 torr), Diminution de la température de 50 à 5 °C.

### 2.3.2 Condensation d'eau, hydratation et séchage d'un échantillon

Comme il a été expliqué précédemment, en utilisant la platine de refroidissement dans l'ESEM on peut condenser l'eau, hydrater ou sécher un échantillon selon 3 procédures différentes. De plus, l'intervalle de pression utilisé est réduit de (2-21 Torr) à (2-10 Torr). Afin d'avoir des conditions d'humidité relative bien définies et pour garder la même contrainte dans toutes les expériences, nous avons choisi un mode opératoire avec modification de la pression à une température fixe.

#### Condensation d'eau sur l'échantillon

Cette opération est relativement facile à mener, la seule condition à respecter étant de fixer des conditions dépassant celles de la saturation selon le diagramme pression- température de l'eau. Par exemple, pour condenser l'eau sur une roche argileuse (argilite de l'Est), on fixe la température à 8 °C au niveau de la Platine Peltier et la pression de la chambre est montée jusqu'à 8,6 Torr (figure 2.6 « D »). La condensation d'eau a lieu au bout de 10 à 20 minutes. Le temps nécessaire pour amorcer la condensation, dépend de la taille et des propriétés physico-chimiques de l'échantillon. En ce qui concerne la bentonite MX80 qui est sous forme de poudre, il n'est pas indispensable de dépasser le stade de saturation pour condenser l'eau; il suffit de soumettre l'échantillon à une HR de 95 à 100%; ceci est dû au potentiel d'adsorption très élevé de la bentonite. Dans ce cas, la condensation se produit au bout d'environ cinq minutes.

#### Séchage d'un échantillon

Le terme séchage utilisé ici signifie qu'on soumet l'échantillon à une faible humidité relative ( $H_r=2,5\%$ ). Pour cela, on fixe la température à 50 °C et la pression à 2,3 Torr (figure 2.7).

#### Hydratation/ déshydratation d'un échantillon

Lors des expériences d'hydratation et de déshydratation nous avons fixé plusieurs étapes de mesure, intermédiaires entre l'état de saturation et l'état sec.

Ainsi pour l'hydratation on débute l'expérience à l'état sec ( $P=2,3$  Torr,  $T=50$  °C) qui est notre état de référence. Puis on abaisse la température de la platine de 50 °C à 9 °C, température restant constante durant toute l'expérience; la pression quant à elle est modifiée et augmentée à chaque étape de mesure jusqu'à l'état de saturation (8,6 Torr).

Lors de la déshydratation, on débute l'expérience à l'état saturé ( $T=9$ °C,  $P=8,6$  Torr), et ensuite, on diminue progressivement la pression jusqu'à 2,3 Torr. A ce stade on augmente aussi la température de la platine de 9 à 50 °C (Figure 2.7).

L'étude de l'hydratation et de la déshydratation de la bentonite MX80 a été limitée à une humidité relative de 95% et de 80% si elle est échangée et pré-séchée à 110°C, car au-delà, les agrégats d'argile saturés en eau n'ont plus de cohésion ou simplement l'eau condensée autour et sur l'agrégat ne permet pas de poursuivre les mesures. Nous appelons ici ce phénomène « sursaturation en eau de l'agrégat » (voir chapitre III).

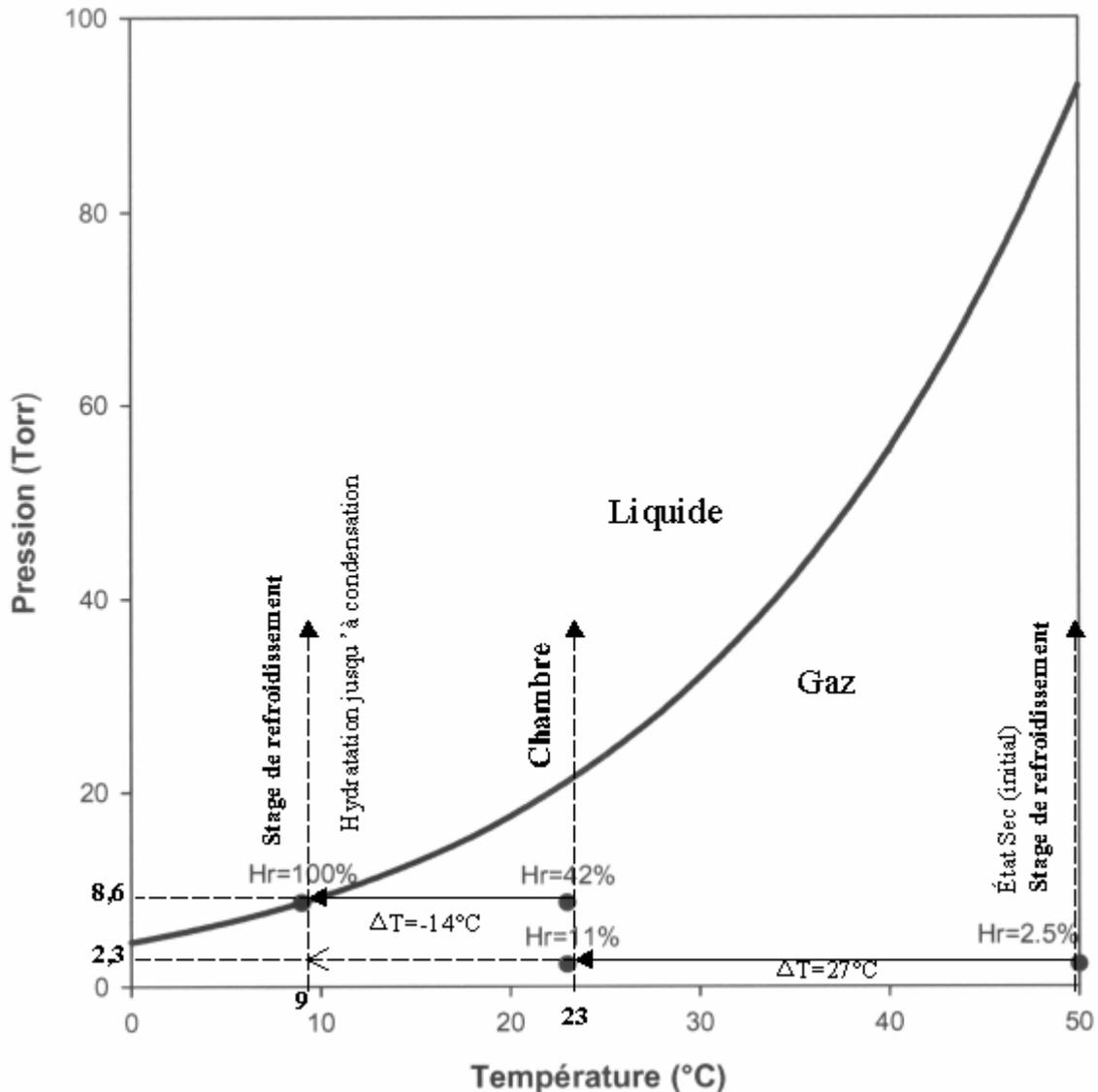


Figure 2.7 Diagramme Expérimental Pression- Température pour condenser l'eau, hydrater ou sécher un échantillon argileux dans l'ESEM

## 2.4 Application de l'ESEM en géochimie

La majeure partie des publications concernant l'application de la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental, correspondent à des travaux présentés par les biologistes (Bennett, 1996 ; Graindorge et al., 2000), en effet dans ce domaine du monde vivant observer les échantillons dans leur état naturel et avoir l'option d'étudier l'effet d'une substance *in situ* est une avancée extraordinaire. L'ESEM commence aussi à être utilisé dans la recherche appliquée aux matériaux, tel que les polymères, les roches, etc. Quelques auteurs ont envisagé des expériences dynamiques et statiques concernant les interactions eau- solide (Donald, 2000; Timofeeff, 2000; Rodriguez-Navarro et al., 1998; Jenkins et Donald, 2000; Baker et al., 1993, 1995; Bennett, 1996; Williams, 1998; Liaqat-Ali, 1995; Su et al., 1996; Surman et al., 1996; Kjellsen et al., 1996; Mouret et al., 1999; Karlsson et al., 1998; Combes et al., 1998; Knut et al., 1996).

Le sujet de recherche à envisager dépend des options analytiques installées sur le microscope. Dans notre cas, avec la platine de refroidissement, nous avons envisagé quatre applications :

- 1) L'étude de la cinétique du gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80.
- 2) L'étude à l'équilibre du gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute et échangée ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ), par des isothermes de gonflement/ dégonflement.
- 3) L'étude de l'effet de hydratation/ déshydratation sur la bentonite MX80 pré-compactée mécaniquement.
- 4) L'étude de l'effet de la condensation/ évaporation d'eau sur la morphologie et la structure porale de l'argilite de Bure.

La méthodologie de la première et deuxième applications sont expliquées au chapitre III, la troisième est expliquée au chapitre V et la dernière est expliquée au chapitre VI.

## **2.5 Analyse digitale des images ESEM.**

### 2.5.1 Introduction

Une image est une représentation physique dans l'espace uni, bi, ou tridimensionnel ( $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$ , ou  $\mathbb{R}^3$ ), mais en général, quelles que soient leurs provenances –microscopique, optique ou électronique, macrographie, photographie aérienne, etc. – les images à analyser sont définies dans un espace à deux dimensions ( $\mathbb{R}^2$ ). Elles peuvent correspondre soit à l'intersection d'objets par un plan de coupe (souvent appelé métallographique) soit à la projection d'objets contenus dans une lame mince. Sur de telles images on peut identifier les différents matériaux, phases ou objets présents. Pour les caractériser quantitativement, il faut définir des grandeurs mesurables qui permettent de connaître leur teneur, leur taille, leur état de dispersion, leur forme, etc. Un problème à se poser est, comment à partir de mesures dans l'espace  $\mathbb{R}^2$ , on peut obtenir les caractéristiques d'un matériau dans l'espace  $\mathbb{R}^3$ . Ce type de problème a donné naissance à la stéréologie.

L'analyse se base sur des concepts mathématiques qui permettent de décrire quantitativement des images de provenances diverses. Il est donc possible de l'utiliser dans des disciplines très variées, aussi bien dans le domaine de la recherche que dans celui de la fabrication industrielle ou de l'analyse médicale.

A travers l'histoire, l'analyse d'images s'est développée en trois étapes, la première date du XVIIIe siècle, la deuxième correspond au développement de la stéréologie et la troisième est la période moderne qui se base sur la morphologie mathématique (processus stochastiques). En fait, l'étape moderne a vu le développement rapide de l'analyse d'images grâce à l'invention et à l'évolution des ordinateurs. Par conséquent, la seule technique d'analyse d'images utilisée actuellement est l'analyse digitale, laquelle peut être appliquée à n'importe quel domaine de la science (Thorsten Dörge et al., 2000; Theodoropoulos et al., 2000; Ke-Ru Wu et al., 1999; Caballero et al., 2001; Wagner, 1998, Lawrence, 1998; Brown et al., 1998; Garcia del Amo et Calvo-Perez, 2001; Lung-Chuan Kuo et al., 1995; Khaleel, 2001). Les différences entre les logiciels utilisés dépendent des besoins de la recherche, mais en général, le principe et les bases mathématiques sont les mêmes.

Dans ce travail nous avons utilisé un logiciel commercial (Visilog 5.3, NOESIS Corporation). Ce logiciel a plusieurs possibilités d'analyse d'images, cependant nous ne l'avons utilisé sur les agrégats argileux, que pour estimer les paramètres morphologiques de base tels que la

surface, le périmètre, la longueur, la largeur, l'orientation et le paramètre de circularité. Le fait de suivre l'évolution de la surface sur des images ESEM en utilisant « Visilog », nous a permis de mettre au point une nouvelle approche pour estimer le potentiel à l'équilibre et en fonction du temps, du gonflement de la bentonite MX80 (description chapitre III).

La taille des images acquises dans l'ESEM correspond à 1424 pixels \* 968 pixels en format TIF; ces photos sont directement traitées dans « Visilog 5.3 » (méthodologie expliquée au chapitre III).

### 2.5.2 Estimation de la surface sur une image digitalisée

La première étape de la digitalisation est le seuillage. Cette étape consiste en une transformation d'une image  $R^2$  (2D) faite en niveaux de gris (habituellement entre 0-255 niveaux différents), en une image binaire. Ceci veut dire qu'après seuillage on obtient une image où chaque point est représenté soit par le chiffre 0, soit par le chiffre 1. Dans la théorie « du tout ou rien » le 0 représente la couleur blanche « Dans une roche, il représente le plus souvent la « matrice », c'est-à-dire la phase solide »; le 1 représente la couleur noire, « la porosité de la roche ». La deuxième étape consiste à faire des mesures sur les images binaires par des procédés analogiques (Coster et Chermant, 1985), mais les analyseurs modernes utilisent plutôt une image digitalisée; pour cela chaque ligne de balayage est divisée en un certain nombre de segments appelés **points images** ou **pixels**. Les points sont disposés de telle sorte qu'ils forment une maille hexagonale ou carrée. Certains appareils ont par défaut une configuration de maille carrée (par exemple, la microscopie électronique), mais il y a des analyseurs d'images capables de transformer une configuration carrée en une configuration hexagonale ou inversement.

L'analyse d'images implique le calcul d'une série de paramètres métriques et topologiques. Dans ce travail, on a quasiment toujours utilisé le paramètre métrique « surface » pour déterminer le gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80. Par la suite on ne décrira que le calcul de la surface dans une image binaire.

La surface dans l'analyse digitale d'images est donnée par l'expression :

$$A(X) = N_0(X) dA \quad (47)$$

où  $dA$  est l'élément de surface associé à chaque point du réseau. On a donc, avec le réseau hexagonal :

$$A(X) = N_0(X) \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (48)$$

avec le réseau carré :

$$A(X) = N_0(X) a^2 \quad (49)$$

avec  $a$  = distance entre deux points (arête) et  $N_0(X)$  le nombre de points (pixels) contenus dans la surface totale à mesurer.

En ce qui concerne notre travail, nous avons utilisé une maille carrée dans toutes les estimations de surface à l'aide du logiciel « Visilog 5.3 ».

### 2.5.3 Sources d'erreur sur l'estimation de la surface

Il est clair que dans toutes les méthodes de mesure expérimentale, le résultat de la mesure n'est qu'une approximation (estimation) de la valeur réelle du mesurande en question. Tout d'abord, car il existe des erreurs dites *aléatoires* qui proviennent probablement de variations temporelles et spatiales non prévisibles ou stochastiques des grandeurs d'influence, et ensuite, à cause de l'influence des erreurs *systématiques*; c'est à dire par l'effet des grandeurs d'influence non prises en compte. L'erreur systématique, comme l'erreur aléatoire, ne peuvent pas être éliminées mais, toutes les deux, peuvent souvent être réduites (normalisation française, XP X 07-020, 1996). Alors pour compléter les résultats d'une mesure il faut toujours estimer leur incertitude, laquelle reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur du mesurande. Il est possible que l'incertitude et l'erreur aient une certaine relation, cependant elles ne doivent pas être confondues. Par exemple, le résultat d'une mesure (après correction) peut, sans qu'on le sache, être très proche de la valeur du mesurande (et, en conséquence, avoir une erreur négligeable) même s'il possède une incertitude élevée. C'est pourquoi l'incertitude du résultat d'une mesure ne doit pas être confondue avec l'erreur résiduelle inconnue (pour plus information : voir normalisation française, XP X 07-020, 1996).

Dans l'analyse d'image traditionnelle les principales causes d'erreurs sont :

- des causes liées à la préparation des matériaux
- des causes liées aux imperfections du système de mesure
- des causes statistiques

En ce qui concerne notre travail, la seule préparation des échantillons est le conditionnement mécanique. Celui est réalisé afin de rendre la bentonite homogène. La poudre de bentonite est donc observée directement par microscopie électronique à balayage; de ce fait, on ne considère aucun effet d'erreur par la préparation des matériaux. Par contre, les observations se font de façon dynamique, c'est à dire que la surface à mesurer (agrégat bien défini et isolé) change de taille en fonction du temps lorsqu'on modifie l'humidité relative; en conséquence, il y a une variation bidimensionnelle de la surface à mesurer. Cette mesure n'amène cependant pas d'erreur significative car elle est effectuée après un laps de temps permettant l'équilibrage de l'agrégat dans chaque nouvelle condition d'HR. La vraie source d'erreur réside dans la possibilité d'une rotation de la surface (mouvement dans la troisième dimension), ce qui engendre une erreur significative dans la mesure et qui la rend inutilisable. Cette limite systématique a été contrôlée visuellement. Autrement dit, pour pallier aux effets de rotation dans la troisième dimension de l'agrégat, nous avons choisi comme surface d'intérêt, un agrégat suffisamment grand (plus du 30% de la surface totale de l'image) et bien isolé de façon à ce que toute rotation soit détectable visuellement. D'après notre expérience sur la bentonite (argile fortement gonflante), nous pouvons dire qu'il y a un fort risque de rotation des agrégats lorsque l'humidité relative est brusquement modifiée (par exemple de 2.5 % à 95 %), mais si l'augmentation d'humidité relative se fait graduellement il n'a pas risque de rotation appréciable à l'œil nu.

Les erreurs introduites par l'imperfection des systèmes de mesures sont les plus délicats à étudier et surtout à estimer. Par exemple, en ce qui concerne notre travail, nous devons d'abord considérer les erreurs introduites par la microscopie électronique à balayage (dispositif d'observation utilisé) et ensuite, celles introduites par le traitement digital des images.

La microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) a été utilisée ici pour observer des structures fines (argilites) et surtout des agrégats argileux (bentonite MX80) grâce à son pouvoir séparateur plus petit que celui du microscope optique. Les images ont été obtenues à l'aide des électrons secondaires, et présentent des variations de contraste en

fonction du relief de la surface. Ce microscope a été calibré par le personnel technique de « Philips Corporation », selon les procédures des standards internationaux. Pour l'agrandissement, ils ont utilisé les étalons de calibrage « S170 SIRA test specimens » ; ils correspondent à des répliques en métal (60 mm<sup>2</sup>) avec 19.7 lignes/ mm pour les agrandissements faibles et 2160 lignes/ mm pour les agrandissements élevés. Ces étalons sont garantis avec un niveau de confiance du 99 %.

D'autres paramètres importants dans le calibrage du microscope (ESEM) sont la résolution et le niveau de gris. Pour ceci, « Philips Corporation » utilise un échantillon d'or sur carbone «S168 High-resolution Au-C test specimen ». Chaque échantillon a une maille carrée avec de grands cristaux au centre et des cristaux très fins aux arêtes de la maille carrée. Les particules ont des tailles entre 5 nm et 150 nm.

Une autre source d'erreur importante dans l'ESEM, peut être la platine de refroidissement qui nous permet chauffer ou refroidir l'échantillon dans la chambre. Selon les spécifications données par le fabricant, les limites d'erreur standard sont  $\pm 0.5$  °C sur le bord de la platine. Cependant, il faut aussi considérer l'efficacité de transfert de chaleur de la platine jusqu'à l'échantillon (non estimée ici). L'échantillon est mis dans un porte- échantillon cylindrique construit en acier (diamètre = 0.9 cm, hauteur = 0.5 cm). Alors pour permettre un transfert de chaleur optimal et ainsi éviter un erreur importante sur la mesure d'humidité réelle du système, nous conseillons d'introduire dans le cas des roches des échantillons d'une épaisseur maximale entre 1 et 2 mm et d'un diamètre inférieur au porte- échantillon ; dans le cas des poudres ou des pâtes, il suffit d'une couche très fine sur le porte- échantillon pour assurer une bonne observation et des conditions dynamiques. De façon générale, le transfert de chaleur est plus homogène et plus efficace dans les poudres et les pâtes.

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit qu'il existe trois façons différentes de contrôler l'humidité relative dans la chambre de l'ESEM (voir figure 2.5). Ceci peut aussi être une source d'erreur par effets systématiques. Evaluer ce type d'erreur, implique d'abord de savoir quelle est l'efficacité du système de pompage différentiel, lequel détermine la pression dans la chambre. Selon les spécifications du fabricant, le système de pompage est garanti avec un niveau de confiance de 99% avec un facteur d'élargissement  $k=3$ . En ce qui concerne la température, le problème d'erreur est très délicat, si on utilise simultanément la platine de refroidissement, puisque il aura toujours un gradient de température entre la platine de refroidissement et la chambre isotherme (figure 2.7), sauf si la température de la platine de refroidissement est égale à la température de la chambre. Il faut dire que la température de la chambre de l'ESEM est conditionnée par la température de la salle de travail. Cette salle est climatisée à 23 °C toute l'année. Afin de vérifier quelle est l'influence de l'environnement sur la température de la chambre de l'ESEM, nous avons fait deux manipulations à pression variable, en utilisant comme thermomètre le capteur de la platine de refroidissement : la première manipulation a été faite en hiver où la température extérieure était de 8 °C (donnée METEO France) et la deuxième manipulation a été faite en été où la température extérieure était de 29 °C (donnée METEO France). Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 2.1. Nous pouvons conclure que la température extérieure a très peu d'influence sur la chambre de l'ESEM. Cependant, entre la salle de travail climatisée à 23 °C et la chambre de l'ESEM sous faible vide il y a un écart de température d'environ 3 °C , ce qui peut être dû à l'action du faible vide de la chambre mais aussi à l'efficacité de la climatisation. Finalement, nous pouvons observer que la température de la chambre de l'ESEM est très légèrement affectée par la pression, cela nous montre la bonne efficacité de la chambre isotherme.

<b>Manipulation I (faite en hiver)</b>	
Température extérieure = 8 °C	
Température de climatisation = 23 °C	
Température moyenne de la chambre 25.76 °C	
<b>Pression (Torr)</b>	<b>Température (°C)</b>
0.9	25.6
2.0	25.6
3.0	25.7
5.0	25.8
7.0	25.9
10	26
<b>Manipulation II (faite en été)</b>	
Température extérieure = 29 °C	
Température de climatisation = 23 °C	
Température moyenne de la chambre 26.2 °C	
<b>Pression (Torr)</b>	<b>Température (°C)</b>
0.9	26
2.0	26.1
3.0	26.1
5.0	26.2
7.0	26.3
10	26.5

Tableau 2.1 Effet de la pression de la chambre sur la température

Malgré les erreurs de mesure possibles sur HR dans tous les cas (10 expériences), nous avons observé qu'il y a bien condensation d'eau à 8,6 torr, 8 °C, tel que le diagramme de phase l'indique théoriquement. Ce ne sont pas les seules conditions permettant d'obtenir une condensation de l'eau sur un échantillon mais ce sont celles qui ont été choisies dans l'ESEM, pour toutes nos expériences.

Jusqu'à maintenant nous avons parlé des erreurs introduites par le dispositif d'observation. Cependant, il faut aussi considérer les erreurs introduites par le traitement digital d'images. Le premier type d'erreur est dû à la résolution spatiale et le deuxième est relatif au contraste de l'image.

#### a) Erreurs relatives à la résolution spatiale

Dans les premiers traitements digitaux d'images par ordinateur il y avait comme limitation la mémoire et le temps de traitement. Par exemple, une image 512 x 512 pixels utilisait 4 fois plus de place en mémoire et mettait 4 fois plus de temps à être traitée qu'une image 256 x 256. Actuellement, cette limitation est éliminée grâce à l'augmentation de mémoire et de vitesse des ordinateurs. En fait, la seule limitation qui peut engendrer des erreurs relatives à la résolution spatiale, est la résolution intrinsèque correspondante à chaque appareil d'acquisition des images. Par exemple, l'appareil (ESEM) que nous utilisons, acquiert des images de 1424 x 968 pixels distribués dans un maillage rectangulaire. Conceptuellement la

résolution d'une image est définie comme le nombre de pixels distribués dans une surface, ceci implique que la résolution d'une image est meilleure si le nombre de pixels est élevé.

Il est bien connu en analyse d'images, que la plus forte erreur relative à la résolution spatiale, est introduite quand la taille des objets à mesurer est plus petite qu'un point d'image, puisqu'en général ce type d'objet n'est pas "seuillable" et introduira une erreur au niveau des paramètres de base. De plus, même s'ils sont détectés, les objets les plus petits ne seront mesurables qu'avec une erreur assez importante.

Sur la base de ces arguments nous considérons que les erreurs liées à la résolution spatiale sur la mesure de la surface peuvent être négligeable d'une part, parce que nous utilisons un microscope électronique de haute résolution (ESEM) pour l'acquisition d'images et d'autre part, parce que la taille de l'objet à mesurer (agrégat stable), représente en général plus de 30 % de la surface totale de l'image.

#### b) Erreur relative au contraste de l'image

Différents problèmes se posent en ce qui concerne les erreurs relatives au contraste de l'image. D'abord du point de vue de l'éclairage, la réponse de l'appareil n'est généralement pas la même en tout point de l'image. On a souvent une perte de rendement sur les bords. Ensuite, les caractéristiques du système d'amplification électronique peuvent altérer la valeur des niveaux des gris. Tout système d'amplification constitue un filtre passe bas dont la fréquence de coupure est plus ou moins élevée. Si la fréquence de coupure est trop basse, on aura des risques d'adoucissement par suite de l'absence des harmoniques supérieures. Les sur-dépassements introduiront des niveaux de gris parasites, pouvant donner naissance à des objets « fantômes » dus à une mauvaise adaptation des amplificateurs. Enfin, la troisième cause est relative au choix du seuil. A l'inverse du cas précédent, le choix d'un seuil conduira à d'autant moins d'erreur que le contraste de l'image sera élevé, ceci dans les limites de la bande passante. Pour des contrastes faibles, il est plus difficile de choisir un seuil que ce soit manuellement ou automatiquement. Un seuil mal choisi peut introduire une erreur systématique assez importante pouvant atteindre jusqu'à 10 % (Coster et Chermant, 1985).

Si nous nous rappelons que les expériences envisagées dans ce travail se développent en stade dynamique (voir méthodologie ; chapitre III), nous acceptons que la principale source d'erreur systématique, est justement relative au contraste de l'image. Tout d'abord, parce qu'il y a une variation continue du contraste sur l'image (plus forte dans les 2 à 3 premières minutes), suite à l'adsorption ou la désorption d'eau jusqu'à l'équilibre. La seule opération faite ici pour corriger cette interférence, a été de refaire la mise au point toutes les 90 secondes jusqu'à la fin de l'expérience. Il faut signaler que le temps moyen d'acquisition des images a été d'environ 26 secondes.

Finalement, dans le traitement digital d'images, l'étape la plus sensible aux erreurs, est le choix du seuil pour séparer l'image (transformation binaire) que ce soit manuellement ou automatiquement, puisque les critères de sélection et la visibilité de l'opérateur jouent beaucoup dans cette étape. Pour minimiser l'erreur, chaque image est traitée séparément (voir méthodologie, chapitre III). De plus, chaque estimation de la surface se fait 5 fois, c'est à dire, que le traitement digital de l'image se fait 5 fois en commençant à l'ouverture de l'image jusqu'à l'estimation de la surface. Ainsi, la variabilité des valeurs répétées est donnée par :

$$S^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (50)$$

Cette estimation de la variance et sa racine carrée  $S(q_k)$ , appelée écart- type expérimental, caractérisent la variabilité des valeurs observées  $q_k$ , ou, plus spécifiquement, leur dispersion autour de leur moyenne arithmétique  $\bar{q}$ .

Statistiquement la meilleur estimation de  $\sigma^2(\bar{q}) = \sigma^2 / n$ , variance de la moyenne, est donnée par :

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (51)$$

Il est alors la racine carré de cette expression qui donne l'écart- type expérimentale de la moyenne, lequel peut être utilisé comme mesure de l'incertitude de  $\bar{q}$ .

Une dernière source importante d'erreur est la statistique appliquée. L'analyse d'images, quel que soit le domaine d'application, a essentiellement un aspect statistique, puisque le matériau tout entier n'est en général pas accessible à la mesure. Cette contrainte oblige l'expérimentateur à limiter son étude à une certaine partie du matériau, en espérant que sa description correspondra exactement à celle du matériau tout entier. Nous n'avons pas utilisé de technique statistique pour sélectionner les échantillons étudiés. En fait, en ce qui concerne la bentonite nous avons supposé que le matériau était homogène d'après les résultats de leur caractérisation cristalochimique (voir chapitre III). De plus, la poudre utilisée est une argile commerciale qui a donc suivi un traitement d'homogénéisation.

L'aspect statistique dans l'analyse d'images s'applique aussi sur l'estimation de tout paramètre qu'il soit de base ou non. Le niveau de confiance peut être estimé par des procédures statistiques classiques ou bien par des méthodes géostatistiques.

Au début de cette section nous avons déjà dit que nous avons utilisé un logiciel commercial (Visilog 5.3) pour traiter les images ESEM de façon digitale. Ce logiciel est basé sur des méthodes géostatistiques. Le niveau de confiance garanti sur la mesure de surface, est de 99% selon les spécifications de « NOESIS Corporation ».

Le bilan et l'identification des principales sources d'erreur qu'on vient de décrire, nous permettront seulement d'avoir une idée claire des risques d'erreur et d'incertitude possibles sur les mesures réalisées car l'estimation de l'erreur totale est presque impossible à obtenir si on considère simultanément toutes les sources. En revanche, nous avons estimé statistiquement l'incertitude de la surface (équations 50 et 51), ce paramètre métrique étant utilisé pour calculer le gonflement/ dégonflement (équation 52). Enfin, cette incertitude expérimentale est utilisée pour estimer l'erreur absolue sur le gonflement/dégonflement (voir chapitre 3, équation 53).

Jusque là nous avons décrit d'une façon très générale, les fondements théoriques sur l'hydratation et le gonflement des argiles (chapitre I). Par ailleurs le chapitre II a été consacré à la description simplifiée de l'utilisation de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) ainsi que du contexte général de l'analyse d'images pour estimer des surfaces irrégulières. Ces deux techniques ; l'une analytique et l'autre informatique, forment le pilier de ce travail. Dans les prochains chapitres nous parlerons des différentes applications, traitées chacune indépendamment dans des chapitres différents afin de faciliter la lecture de ce rapport de thèse.

## CHAPITRE III

### **Etude sur le gonflement/ dégonflement de la Bentonite MX80 brute et échangée.**

#### **Introduction**

Dans le chapitre I qui traite du mécanisme d'hydratation et de gonflement des smectites, nous avons présenté les principales méthodes qui sont utilisées pour estimer le potentiel de gonflement. nous allons brièvement rappeler ici les raisons d'une telle étude sur la bentonite.

Tout d'abord, le terme bentonite s'utilise pour nommer une roche où le minéral argileux dominant est la smectite. Ce groupe ou famille comprend à la fois la montmorillonite calcique et la montmorillonite sodique. L'état naturel de la bentonite que l'on a étudié, correspond à une montmorillonite plutôt sodique mais il y a aussi une proportion non négligeable de calcium (voir les résultats des analyses minéralogiques : section 3I.2).

Depuis longtemps, les bentonites ont été largement utilisées dans le monde entier. Par exemple, d'après le « US Bureau of Mines », en 1992, environ 8 millions de tonnes ont été utilisées dans l'industrie et l'environnement (Murray, 2000). Les bentonites sont principalement utilisées dans les forages pour leur fort potentiel de sorption d'eau et de gonflement. Cependant, pour certaines applications, le potentiel de gonflement n'est pas très souhaitable; dans les ouvrages civils particulièrement, on pense que le gonflement est responsable de beaucoup de dommages. Plus récemment, l'utilisation de la bentonite a été proposée comme barrière de protection dans le stockage de déchets radioactifs où on pense que le gonflement joue un rôle important.

Etant donnée l'importance de l'étude du gonflement, nous proposons dans ce chapitre une nouvelle approche pour estimer la cinétique et le potentiel du gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80, en utilisant comme dispositifs de mesure la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, discutés au chapitre II.

La bentonite MX80 a été caractérisée du point de vue minéralogique, cristallographique et textural par les équipes de Nancy (CREGU et LEM). Nous avons utilisé ces études pour appuyer la discussion de nos résultats et comme comparaison avec les analyses minéralogiques faites au Centre de Géochimie de la Surface (CGS), Strasbourg.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous présentons tout d'abord les caractéristiques de la bentonite MX80 brute. Ensuite nous présentons la mise au point de la méthode d'étude du gonflement/ dégonflement de la bentonite. Ceci comprend la méthodologie développée sur l'ESEM, l'analyse digitale d'images employée afin d'estimer la surface de gonflement/ dégonflement et la modélisation cinétique des données expérimentales. La deuxième partie traite de l'influence de la saturation cationique (argile MX-80 échangée avec Ca, Li, Na, Mg et K) sur le gonflement.



### 3I.2.2 Diffraction des rayons X

L'appareillage utilisé est composé d'un générateur à haute tension (40 kV, 20 mA), d'un goniomètre et d'un diffractomètre Philips.

Les caractéristiques de l'appareillage utilisé pour l'analyse de la roche totale sont :

-Tube anode en Cu, rayonnement  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$

-Diffractomètre PW1710

Les caractéristiques de l'appareillage utilisé pour l'analyse de la fraction argileuse sont :

-Tube anode en Co, rayonnement  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$

-Diffractomètre PW3710

Cette technique a été appliquée sur la roche totale et sur la fraction argileuse inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  (lames orientées). Le but principal est de connaître les phases minérales présentes et aussi d'identifier la famille ou groupe argileux.

D'après une analyse comparative (figure 3I.2) sur le diffractogramme X correspondant à la roche totale, les principales phases mises en évidence sont le quartz et la montmorillonite mais il peut aussi y avoir des phases mineures comme la muscovite et l'albite.

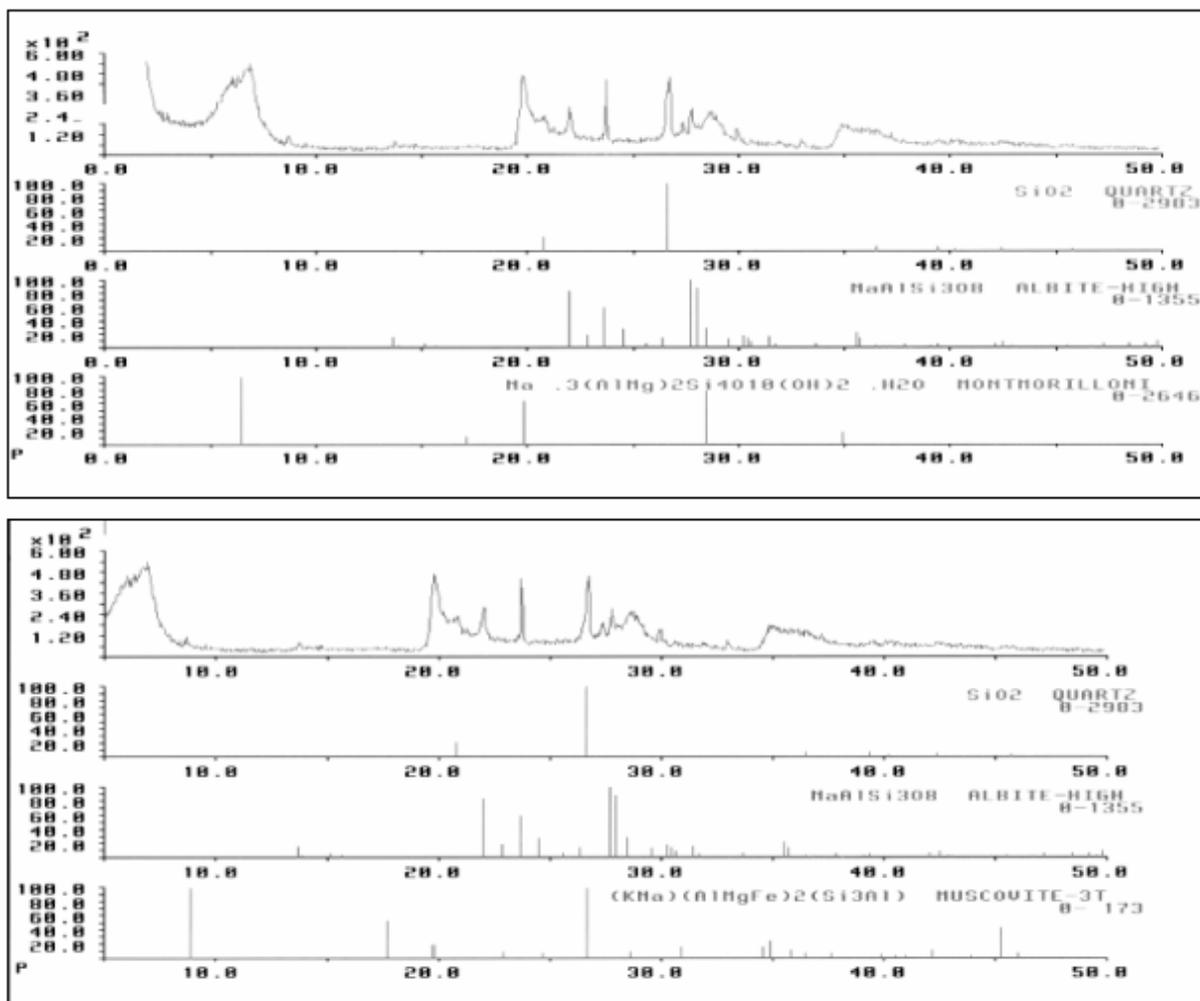


Figure 3I.2 Analyse comparative sur le diffractogramme X de la roche totale « MX-80 brute » (analyses réalisées au CGS).

En ce qui concerne la fraction argileuse ( $< 2 \mu\text{m}$ ), celle-ci est placée sur quatre lames de verre (pâtes orientées) qui subissent chacune un traitement différent :

- séchage à température ambiante sans traitement
- chauffage à  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 heures; cette température entraîne la destruction des kaolinites et la fermeture des vermiculites et smectites tout en respectant la chlorite
- saturation avec l'éthylène glycol pendant une nuit , ce traitement provoque le gonflement des minéraux argileux de la famille des smectites.
- saturation avec l'hydrazine-monohydrate pendant une nuit ce qui permet la différenciation des kaolinites.

Le diffractogramme X de la fraction argileuse (figure 3I.3) montre que le groupe argileux correspond à une smectite typique (montmorillonite) , puisque le test à l'éthylène glycol montre un déplacement complet du pic  $12 \text{ \AA}$  jusqu'à  $17.14 \text{ \AA}$ . De plus il y a la fermeture du pic  $12 \text{ \AA}$  jusqu'à  $9.66 \text{ \AA}$  lorsque l'échantillon est traité à  $490 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les analyses de diffraction des rayons X réalisés par le LEM et le CREGU concluent que dans le cas de l'argile MX80, les essais à l'éthylène glycol et au chauffage n'identifient qu'un seul type de bande correspondant à un seul type de minéral. L'aspect dissymétrique de la bande (dans l'essai naturel) est lié d'une part, à la présence de deux cations interfoliaires (Na et Ca) ainsi qu'aux variations qu'ils engendrent sur la distance interfoliaire, et d'autre part à l'état non homogène de l'hydratation au sein même de feuillets sodiques. Il n'y a donc pas d'interstratifiés dans l'argile MX80. Ils concluent aussi que l'argile MX80 brute est constituée de plusieurs minéraux accessoires dont des feldspaths, du quartz, de la cristobalite, un mica de type biotite et de la calcite. La fraction argileuse gonflante est constituée d'une montmorillonite sodi-calcique avec une forte composante sodique.

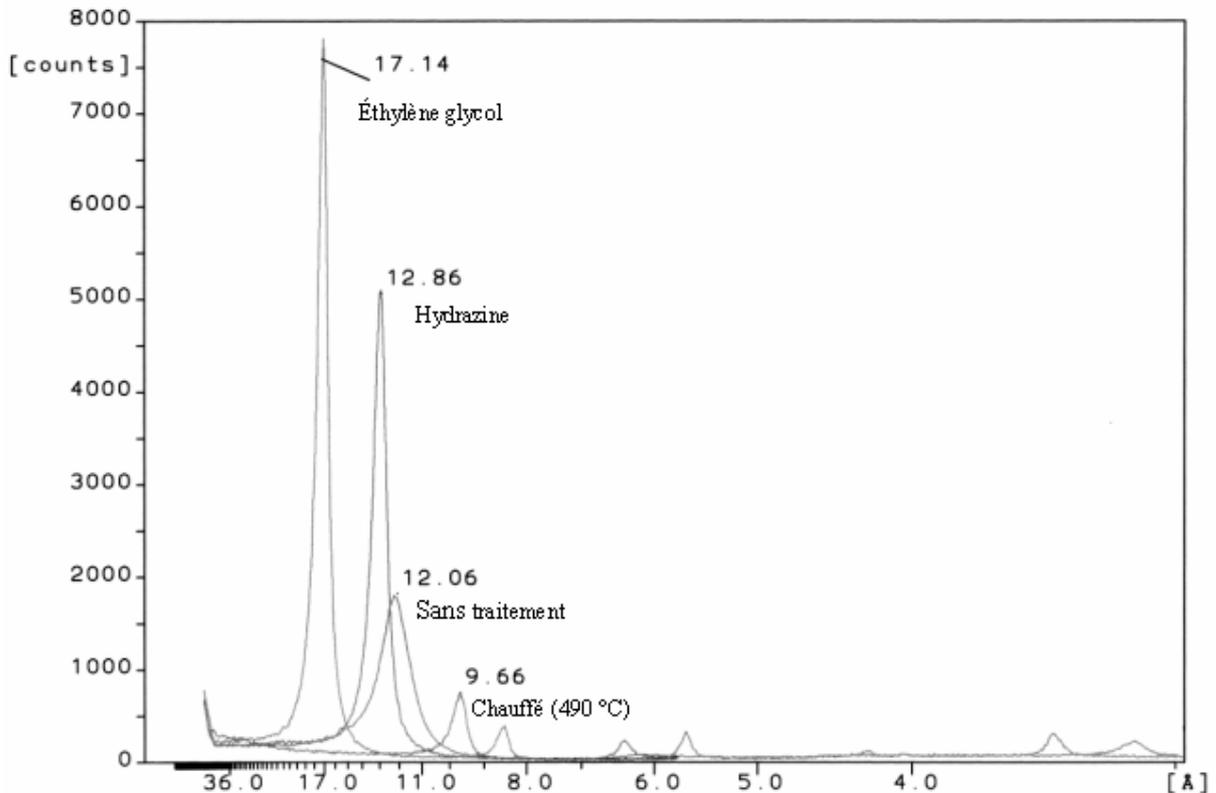


Figure 3I.3 Diffractogramme X de la fraction argileuse ( $< 2 \mu\text{m}$ ) traitée à l'éthylène glycol, à l'hydrazine, chauffée et sans traitement (analyses réalisées au CGS).

### 3I.2.3 Microscopie Electronique à Transmission

Le microscope à transmission utilisé est de marque Philips CM12. La tension d'accélération de travail est de 120 kV et le diamètre du spot d'analyse de 25 nanomètres.

La bentonite MX80 brute a été étudiée par microscopie électronique à transmission afin de connaître sa microtexture et d'estimer la composition chimique des particules à partir des analyses ponctuelles.

L'étude MET sur la fraction argileuse du produit brut quarté montre (figure 3I.4) que les particules isolées de la bentonite MX80 sont plissées et que l'empilement des feuillettes présente une rotation désordonnée (désordre turbostratique).

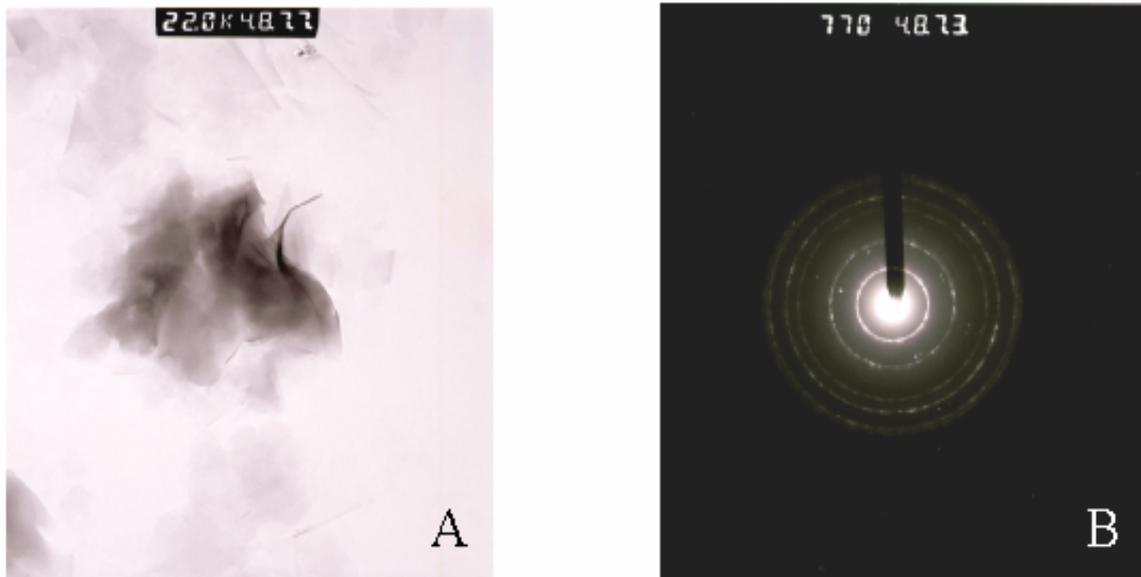


Figure 3I.4 Photos STEM. A) Microtexture (particules plissées); B) Microdiffraction électronique « désordre turbostratique » (analyses réalisées au CGS).

### 3I.2.4 Emission ICP

L'appareillage utilisé correspond à un ICP-AES de la marque Jobin-Yvon JY124. Cet appareillage a été utilisé pour estimer la composition chimique de la roche totale et de la fraction argileuse inférieure à 2 µm de la bentonite MX80.

Les analyses chimiques estimées par ICP-AES (sur la fraction inférieure à 2µm) ont permis d'estimer une formule structurale moyenne pour une demi maille :



cette formule structurale correspond à une smectite de type montmorillonite basse charge, avec remplissage interfoliaire mixte Na-Ca.

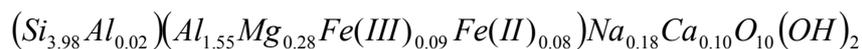
Les données des analyses chimiques concernant la roche totale sont rapportées dans le tableau 3I.1. Ce tableau montre le dosage des éléments majeurs en pourcentage d'oxydes estimés par trois différents laboratoires.

	<b>MX80 (LEM)</b>	<b>MX80 (CREGU)</b>	<b>MX80 (CGS)</b>	<b>MX80 (CGS)</b>
Type d'oxyde				
SiO <sub>2</sub>	58,78	57,39	58,52	58,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,03	18,65	17,23	17,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,05	4,14	4,14	3,82
MnO	0,02	< l.d.	0,027	0,027
MgO	2,06	2,17	2,23	2,22
CaO	1,38	1,41	1,57	1,42
Na <sub>2</sub> O	2,14	2,18	2,17	2,21
K <sub>2</sub> O	0,61	0,63	0,63	0,62
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,14	0,138	0,127
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	0,25	0,32	0,27
PF	15,38	12,85	12,98	14,17
<b>Total</b>	<b>99,84</b>	<b>99,82</b>	<b>99,955</b>	<b>99,974</b>

Tableau 3I.1 Composition chimique de la bentonite MX80 quartée. Dosage des éléments majeurs en pourcentages d'oxydes. PF : Perte au feu, l.d : limite de détection.

D'après les études minéralogiques et cristallographiques faits par le LEM et le CREGU, la bentonite MX80 est constituée qualitativement d'un minéral argileux gonflant de type montmorillonite, de phlogopite M1, de plagioclase et de feldspath potassique, de quartz, de cristobalite, d'un porteur de soufre, d'un porteur de phosphore et d'anatase (Ti).

Du point de vue quantitatif, il a été établi à partir des résultats obtenus par microsonde électronique que la bentonite MX80 contient une montmorillonite de basse charge à remplissage interfoliaire mixte Na-Ca. La formule stoechiométrique proposée pour cette montmorillonite est :



Cette formule structurale est très similaire à celle que l'on a estimé à partir d'analyses chimiques ICP-AES (fraction < 2µ) sauf que dans ce dernier cas on ne considère pas Fe(II).

A partir des résultats sur la mesure de la CEC et l'analyse thermique (LEM-CREGU), on estime la teneur en matériel gonflant dans la bentonite MX-80 brute à 105 °C, à 79,2 ± 3 %. La teneur en smectite est alors estimée à 70,6 ± 2,7 % (teneur en eau d'hydratation prise à 10,8 %).

Finalement, le tableau 3I.2 récapitule la composition minéralogique quantitative de la bentonite MX80 brute.

Phase minéral	% massique à T et P ambiante	% massique sans eau moléculaire à 105 °C
Montmorillonite	70.6 ±2.7	79.2 ±3.0
Phlogopite 1M	2.7±2.7	3.0±3.0
Pyrite	0.5	0.6
Calcite	0.7±0.5	0.8±0.6
Ankérite	1.0±0.3	1.1±0.4
Anatase	0.1	0.1
Plagioclases	8.2±2.7	9.2±3.0
Feldspath K	1.8±1.8	2.0±2.0
Phosphate	0.6	0.6
Quartz + cristobalite	2.5±2.5	2.8±2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4±0.3	0.5±0.4
H <sub>2</sub> O moléculaire	10.8	-
C organique	0.1	0.1
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Tableau 3I.2 Composition minéralogique de la bentonite MX80 brute (d'après le LEM et le CREGU)

Le but de ce travail n'est pas de réaliser une caractérisation exhaustive de la bentonite MX80 que ce soit minéralogique, cristallographique ou texturale. Cette caractérisation a déjà été faite par le LEM et le CREGU. En revanche, on propose une nouvelle technique pour estimer le potentiel de gonflement de cette argile (application de la microscopie électronique à balayage environnementale et l'Analyse Digitale d'images).

### 3I.3 Démarches expérimentales

Afin d'étudier le gonflement/dégonflement de la bentonite on procédera par couplage de l'observation à l'ESEM et de la quantification par analyse d'image (ADI). Nous allons décrire ici les démarches suivies d'une part pour l'étude qualitative à l'ESEM et d'autre part pour l'étude quantitative en ADI. Pour faciliter la compréhension de cette section nous conseillons de lire d'abord le chapitre II.

#### 3I.3.1 Démarche expérimentale à l'ESEM

Le microscope utilisé correspond au type XL30 ESEM LaB<sub>6</sub> Philips, lequel est équipé d'une platine de refroidissement (Platine Peltier).

Afin de suivre la cinétique de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute, on a planifié une série de manipulations avec des observations et des mesures pendant le gonflement, donc dans des états non stationnaires :

- Etape de séchage « état de référence ». La pression de la chambre est fixée à 2.3 Torr et la température de la Platine Peltier est fixée à 50°C. Dans ce cas, l'humidité relative sur l'échantillon correspond à 2.5 % selon le diagramme de phases de l'eau (voir annexe I). Sur la base de 15 manipulations, on a estimé que le temps d'équilibrage se réalisait au cours des premières minutes. A la suite de l'équilibrage, on choisit une zone d'intérêt (de préférence un agrégat bien isolé). Finalement, on optimise l'image selon un agrandissement compris entre

1000 et 3000x. L'image optimisée est enregistrée sur le disque dur du PC de contrôle. Cette étape est considérée comme le stade de référence à  $t = 0$  (t : temps).

- Etape de gonflement. La pression de la chambre et la température de la platine de refroidissement sont modifiés simultanément à 8,2 Torr et 9°C respectivement (humidité relative d'environ 95%). On acquiert des images de la zone de référence à des intervalles de temps d'environ 30 secondes et ceci durant 10 minutes.

- Etape de dégonflement. Lors de cette étape on ramène l'échantillon aux conditions de séchage ou de référence c'est à dire simultanément à  $P=2.3$  Torr et  $T= 50^{\circ}\text{C}$ . De la même manière on acquiert des photos à des intervalles de temps réguliers. Dans ce cas, le temps 0 correspond au stade de gonflement. Le temps d'équilibrage est toujours de 10 minutes et le temps moyen d'acquisition des images est de 30 secondes.

Cette procédure cinétique de gonflement/ dégonflement a été appliquée consécutivement à 9 humidités relatives différentes, sur le même agrégat, comme décrit dans le diagramme de la figure 3I.5. Les conditions de référence sont toujours les mêmes ( $P =2.3$  torr,  $T= 50^{\circ}\text{C}$  : humidité relative =2.5%).

La taille de l'agrégat peut jouer un rôle important sur la cinétique de gonflement. Pour cela, on a appliqué cette même expérience sur 4 agrégats de différentes tailles. L'humidité relative choisie dans cette expérience a été 80%.

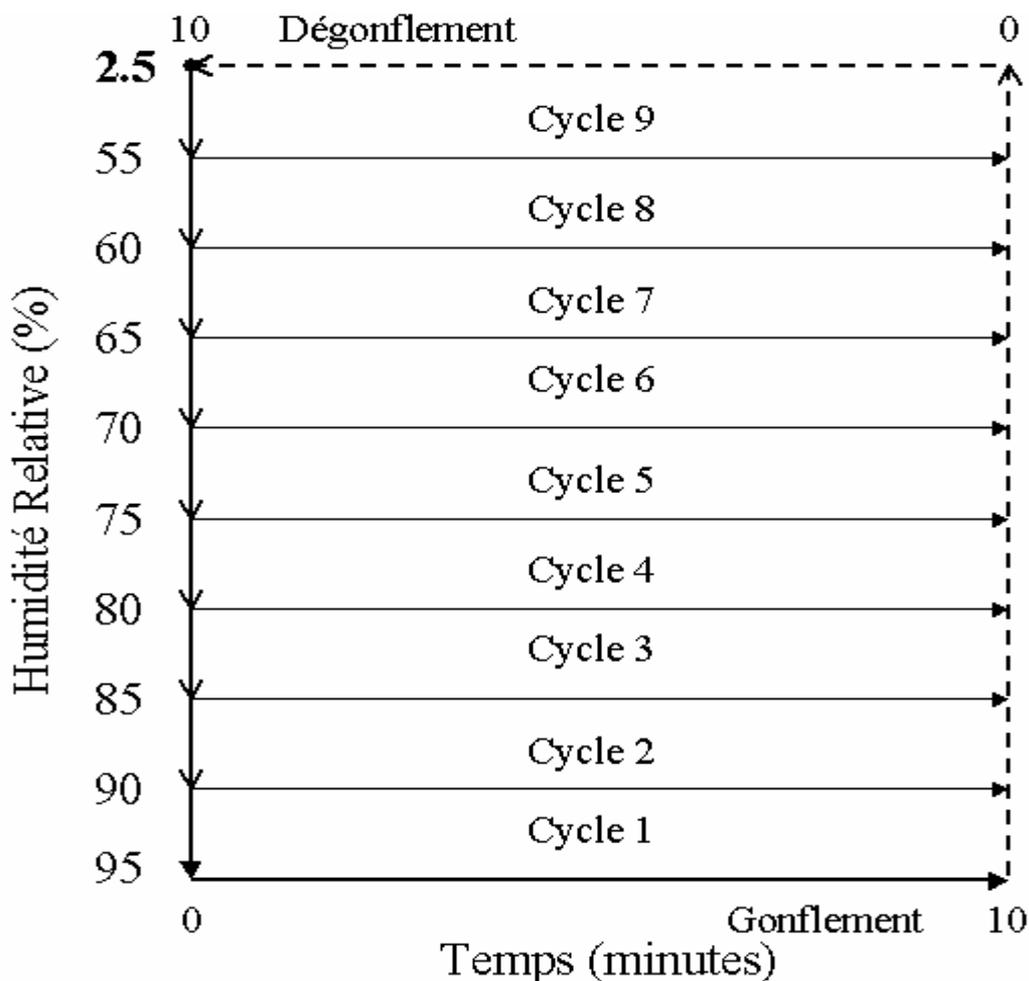


Figure 3I.5 Représentation schématique de la méthodologie employée sur l'ESEM

### 3I.3.2 Démarche expérimentale en analyse digitale d'images

Les images acquises par l'ESEM ont été traitées numériquement par un logiciel commercial (VISILOG 5.4). Son intérêt principal est d'estimer des surfaces. En général, le contraste des images ESEM est suffisant pour qu'elles soient traitées directement par le logiciel. Dans le cas contraire, la première étape de traitement consiste à optimiser la relation contraste/luminosité.

Pour réduire une des erreurs systématiques, on effectue un lissage carré.

La troisième opération et la plus délicate, consiste en la sélection du seuil de séparation. Cette opération est appelée seuillage. Autrement dit, on transforme une image avec 255 niveaux de gris en une image binaire.

La quatrième étape, aussi délicate, consiste à isoler la surface d'intérêt; pour cela on utilise les outils de retouche.

La cinquième étape consiste à reconstituer l'image binaire isolée en une image avec 255 niveaux de gris. On peut ainsi vérifier si l'image isolée correspond à la surface souhaitée. Si ce n'est pas le cas, on recommence le traitement.

La dernière opération consiste à estimer la surface et les autres paramètres de forme. Pour éviter une confusion sur les unités de mesure, l'image est calibrée avec les unités d'origine (généralement en  $\mu\text{m}$ ).

Dans la figure 3I.6, on résume les six étapes employées dans l'analyse digitale d'images ESEM, avec un exemple.

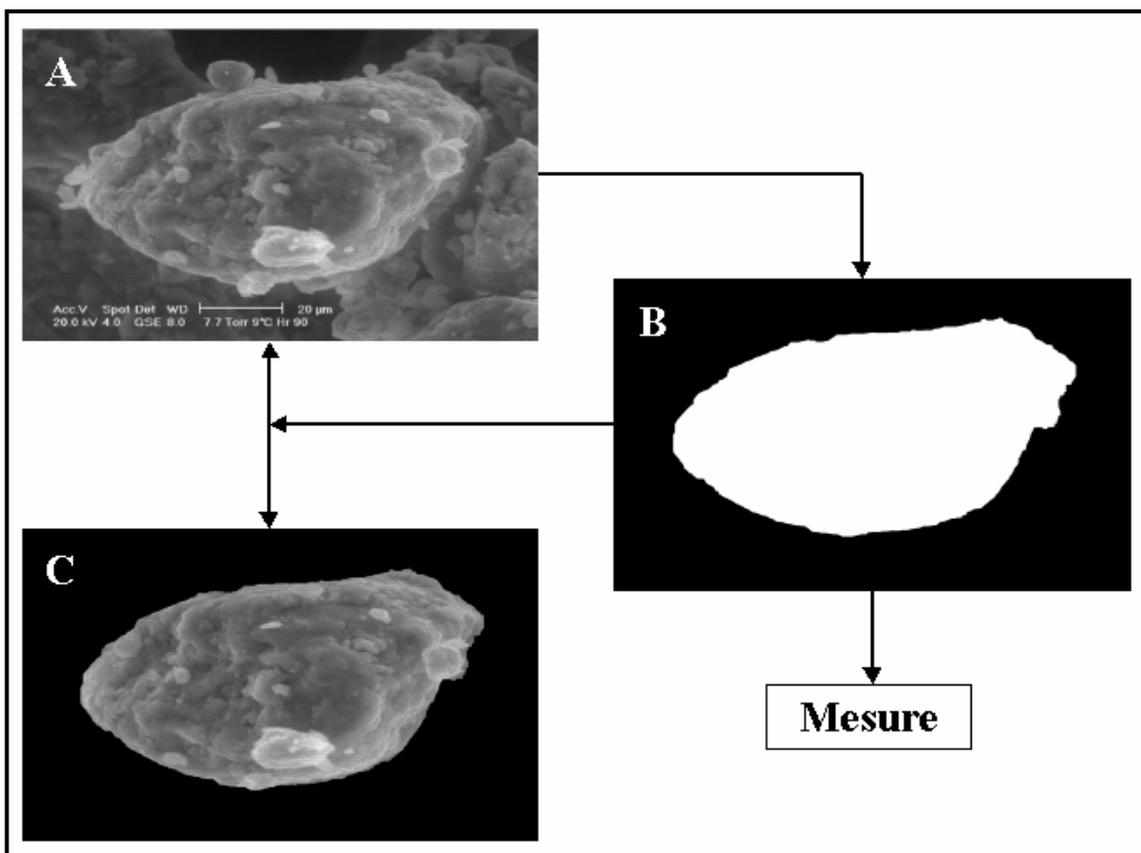


Figure 3I.6 Procédure d'analyse digitale d'images. A) Image originale ESEM ; B) Réglage contraste/ luminosité, lissage, seuillage et séparation de la surface d'intérêt ; C) Reconstitution et vérification.

### 3I.4 Résultats

#### 3I.4.1 Données expérimentales

Comme il a été expliqué dans les paragraphes précédents, les données expérimentales sur le gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 sont obtenues après analyse digitale d'images ESEM qui est une analyse bi- dimensionnelle. Ces résultats sont exprimés comme une variation de surface en fonction du temps. L'équation d'estimation en pourcentage est alors :

$$S = \frac{S_t - S_i}{S_i} 100 \quad (52)$$

où S correspond au gonflement/ dégonflement,  $S_t$  et  $S_i$  sont la surface à un instant t et la surface initiale ou de référence, respectivement.

Les résultats expérimentaux de la cinétique de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 à l'échelle de l'agrégat sont illustrés par les figures 3I.7, 3I.8 et 3I.9. Ces figures seront discutées plus loin (voir analyse et discussion des résultats, section 3I.5).

Sur la figure 3I. 7 sont données les courbes cinétiques des cycles de gonflement/ dégonflement sur un même agrégat pour les 9 humidités relatives.

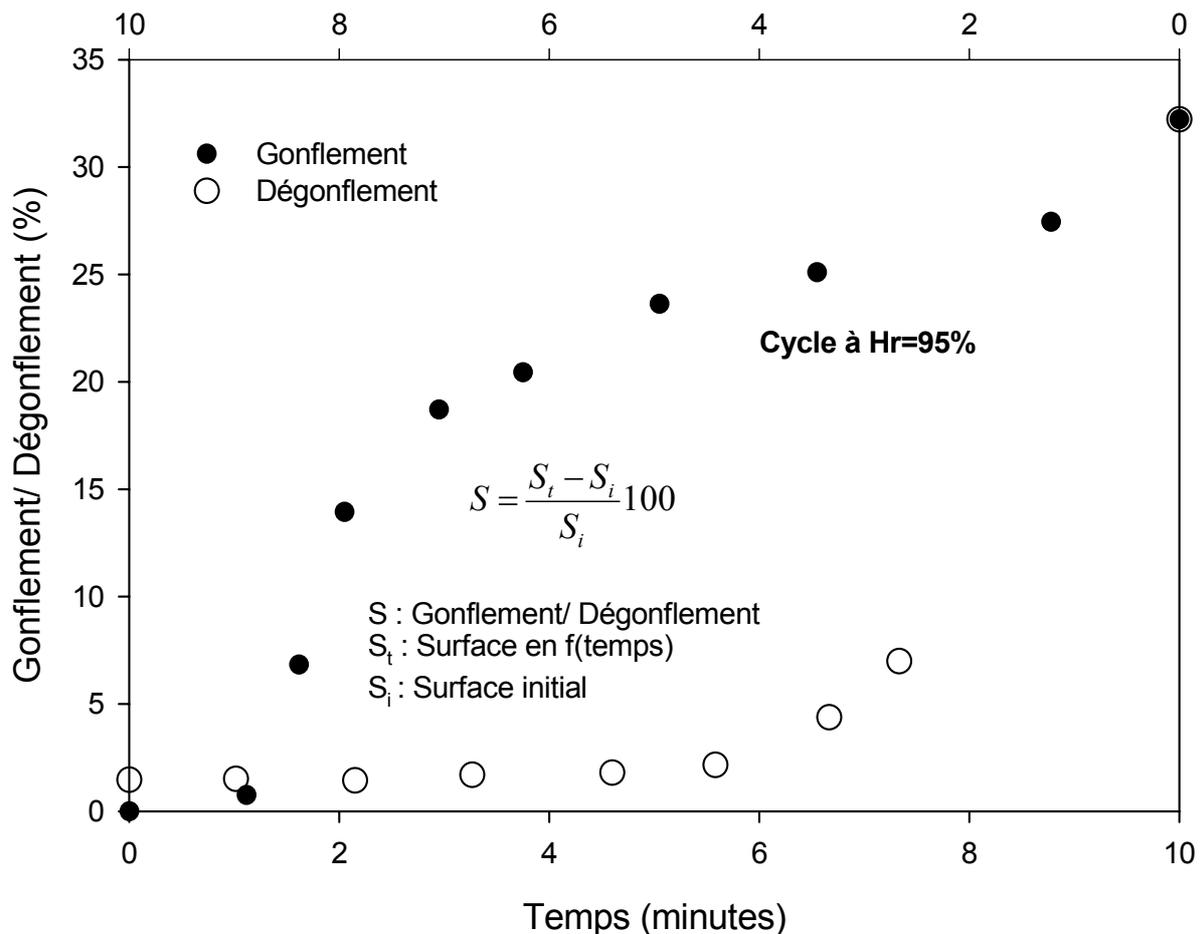


Figure 3I.7A Données expérimentales cinétiques de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 correspondant à neuf humidités relatives. Résultats obtenus par l'analyse digitale (2D) d'images provenant de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM).

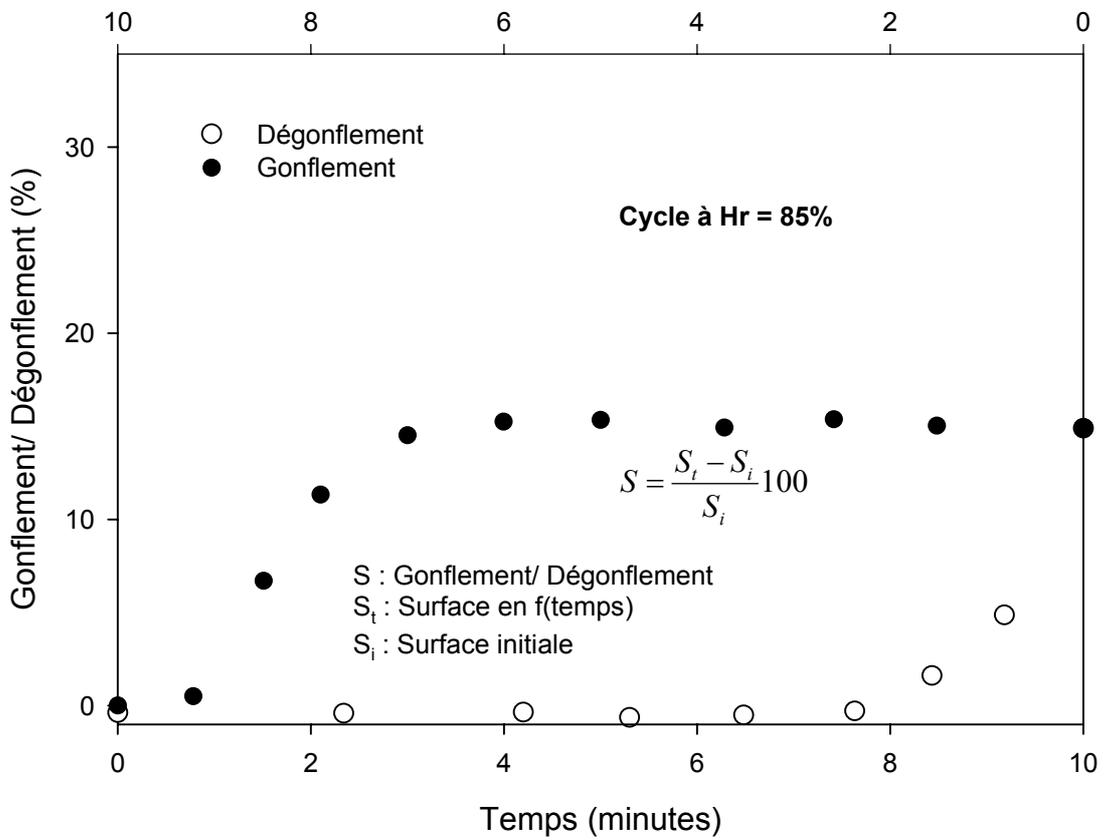
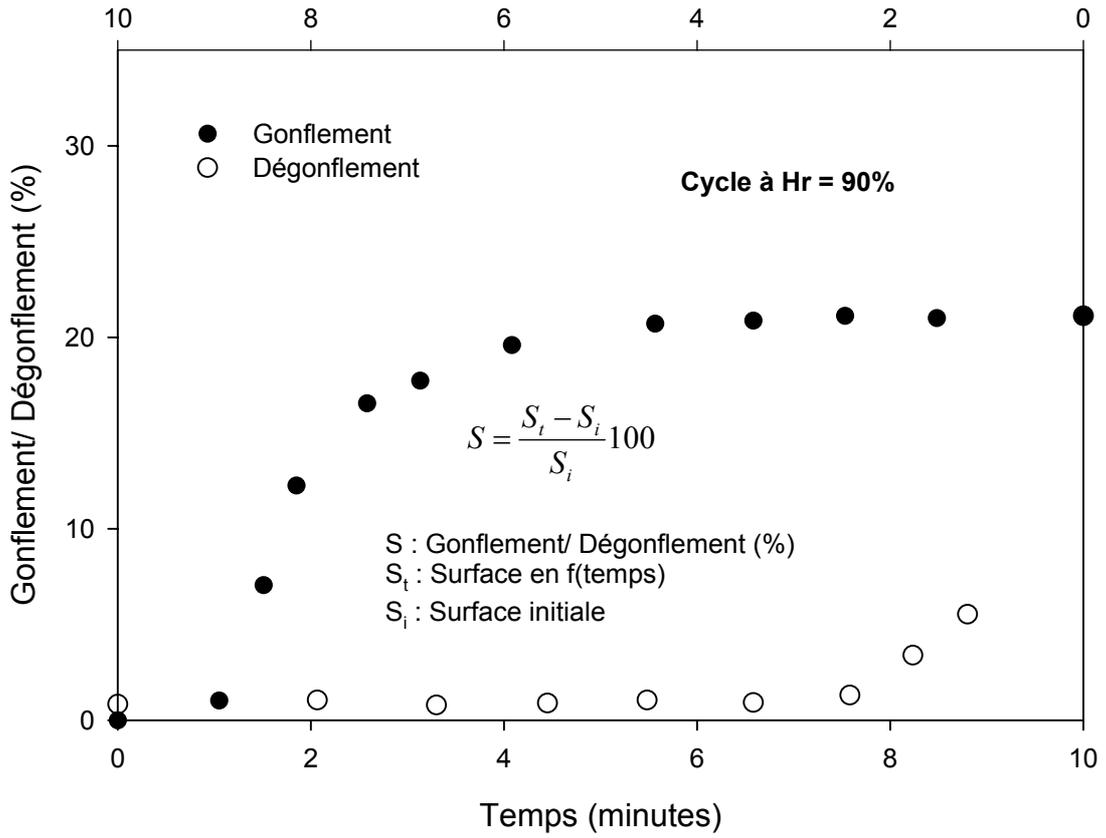


Figure 3I.7 (B)

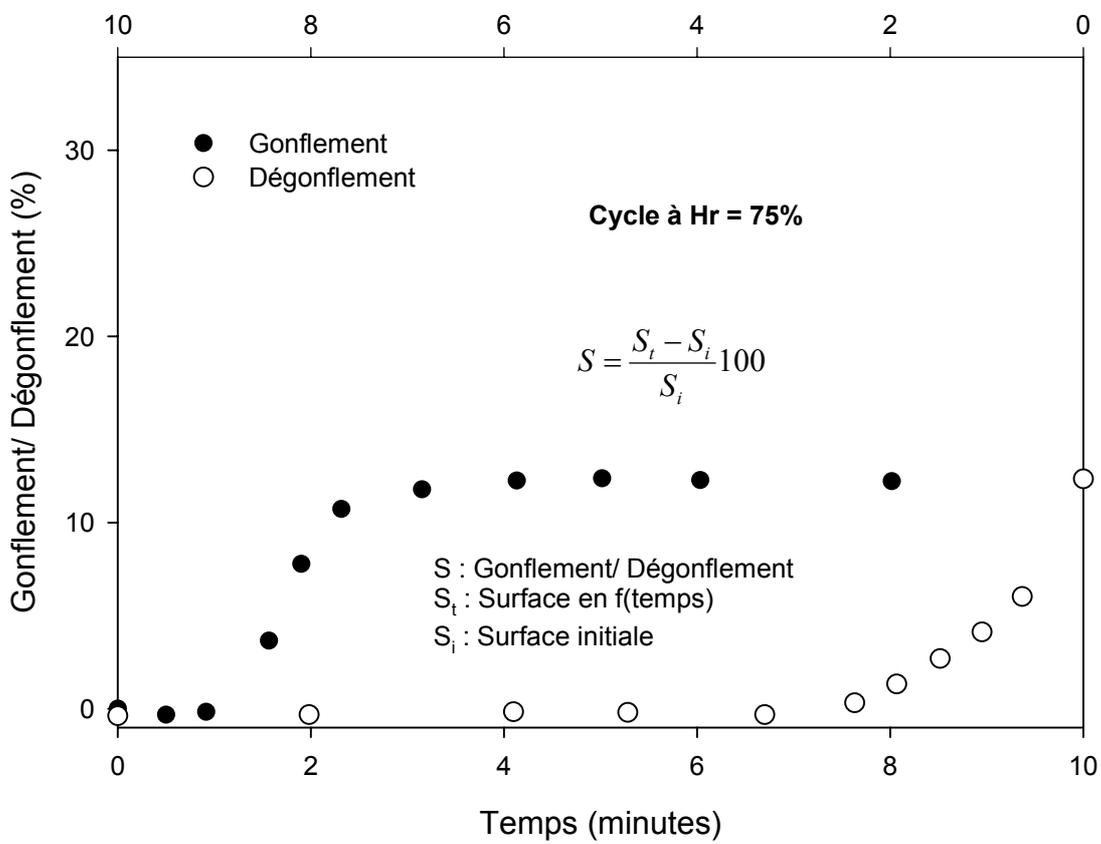
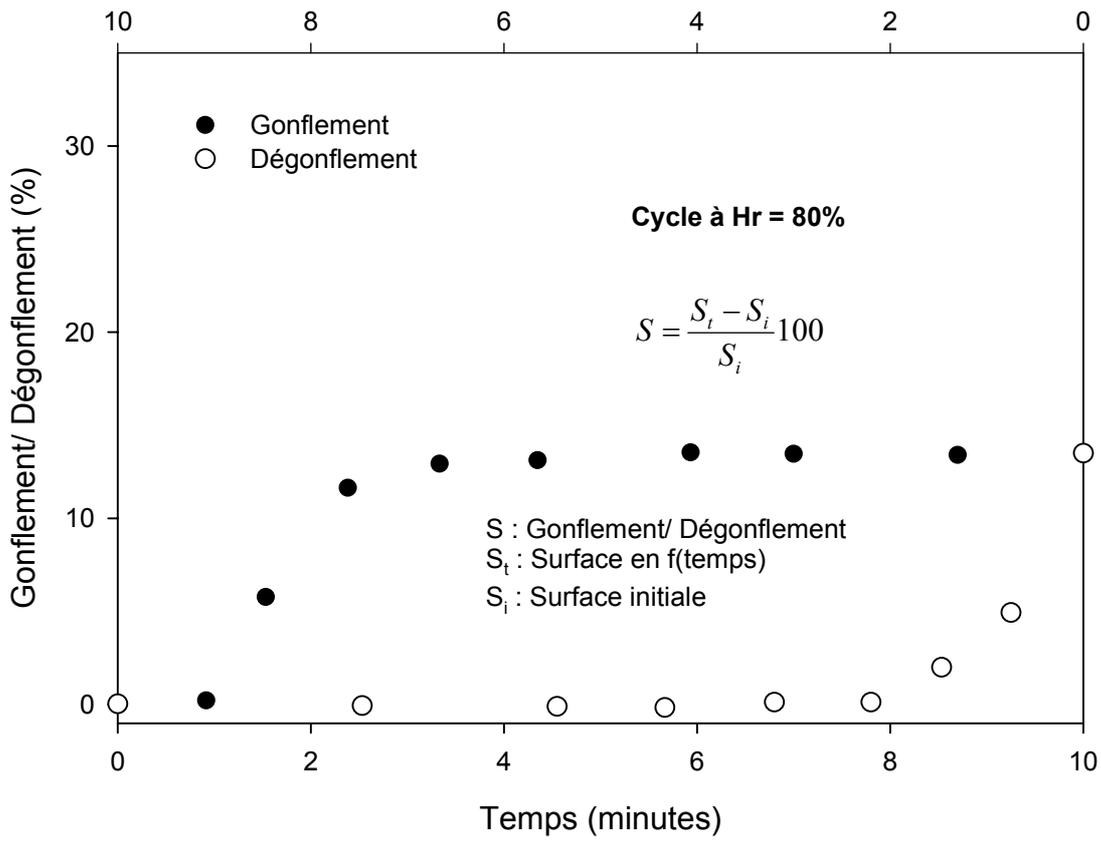


Figure 3I.7 (C)

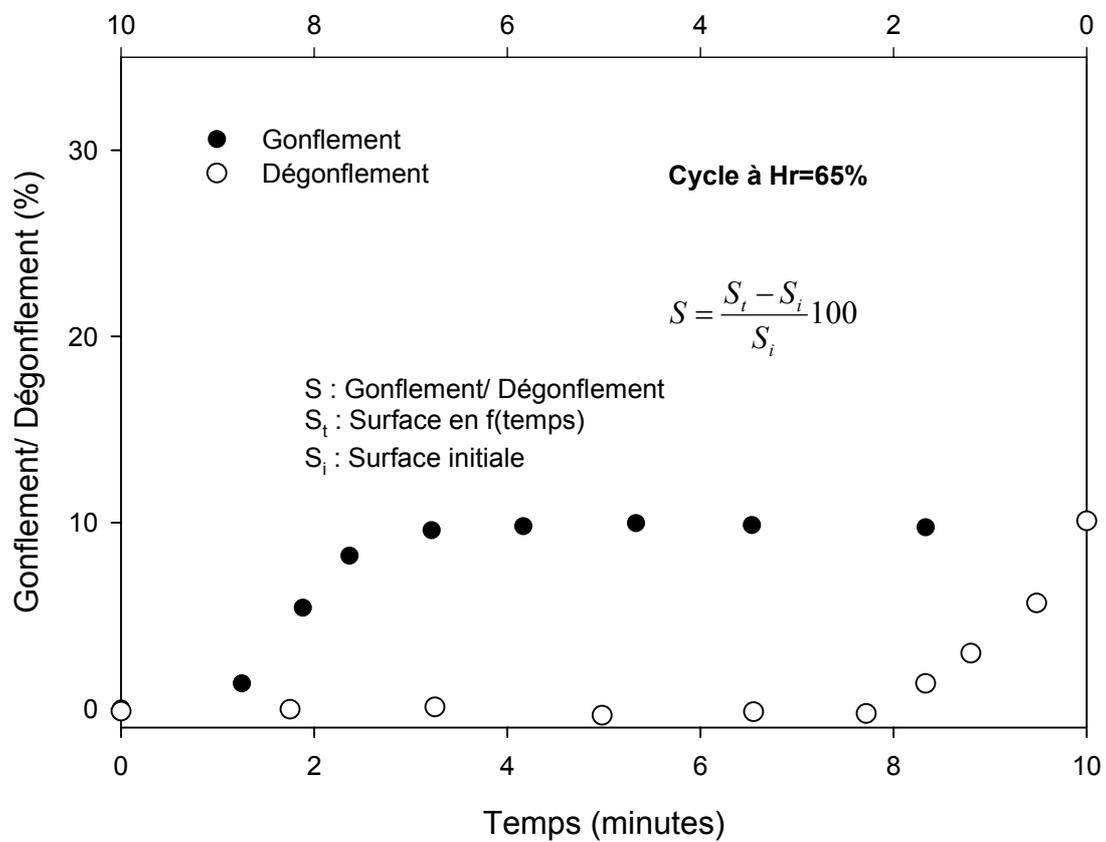
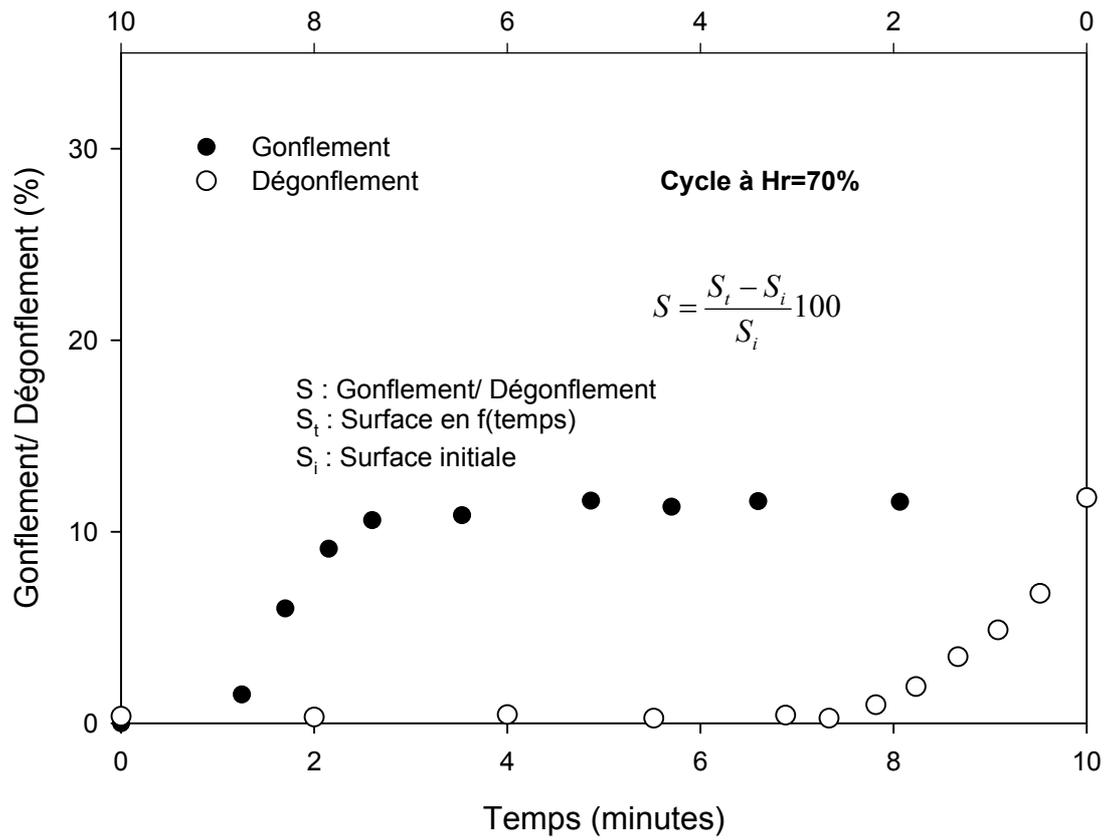


Figure 3I.7 (D)

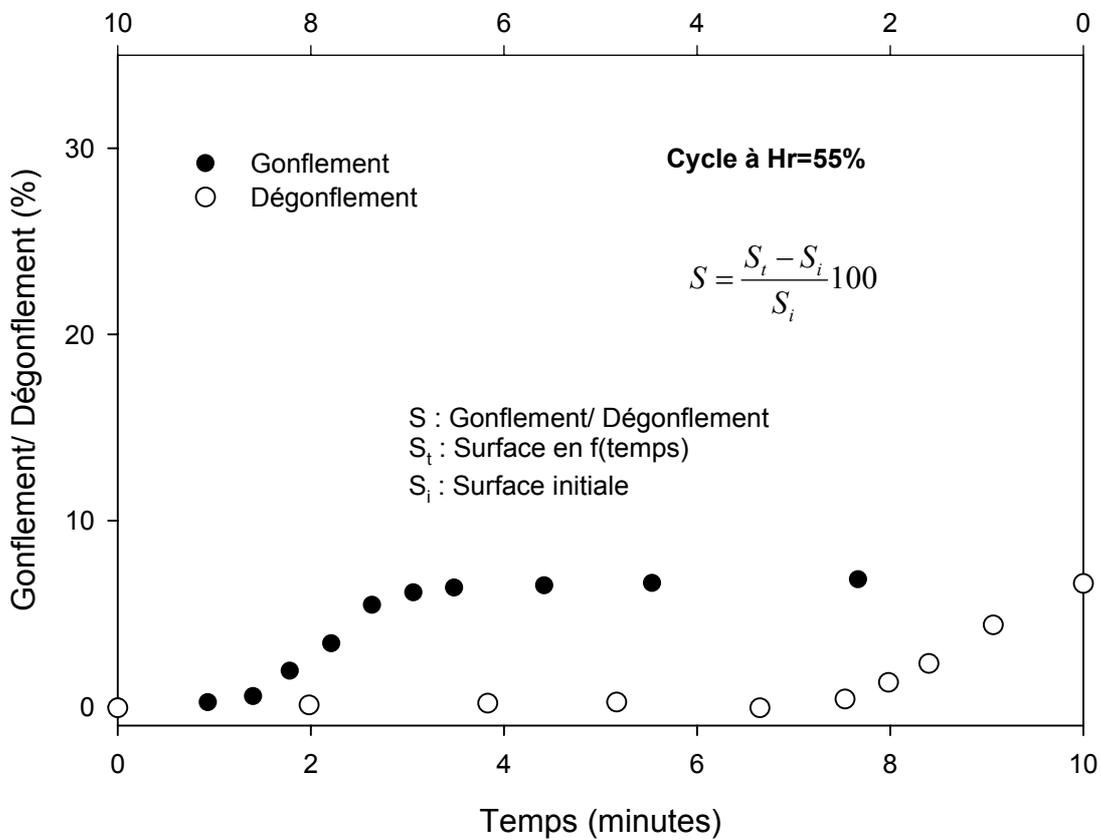
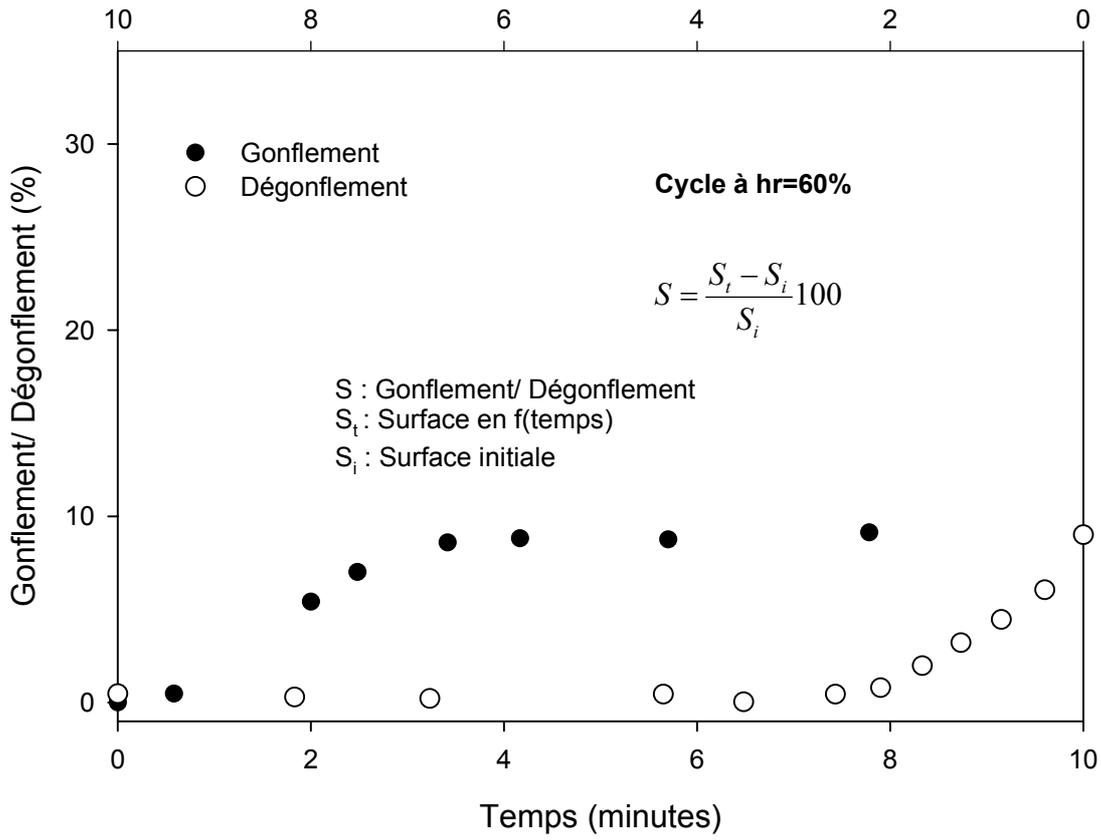


Figure 3I.7 (E)

Sur la figure 3I. 8a sont données les courbes cinétiques expérimentales aux différentes humidités relatives. La figure 3I. 8b montre l'évolution du gonflement maximum suivant l'humidité relative; cette courbe est équivalente à une isotherme de gonflement où chaque point représente la valeur du gonflement à l'équilibre, c'est-à-dire le gonflement maximum

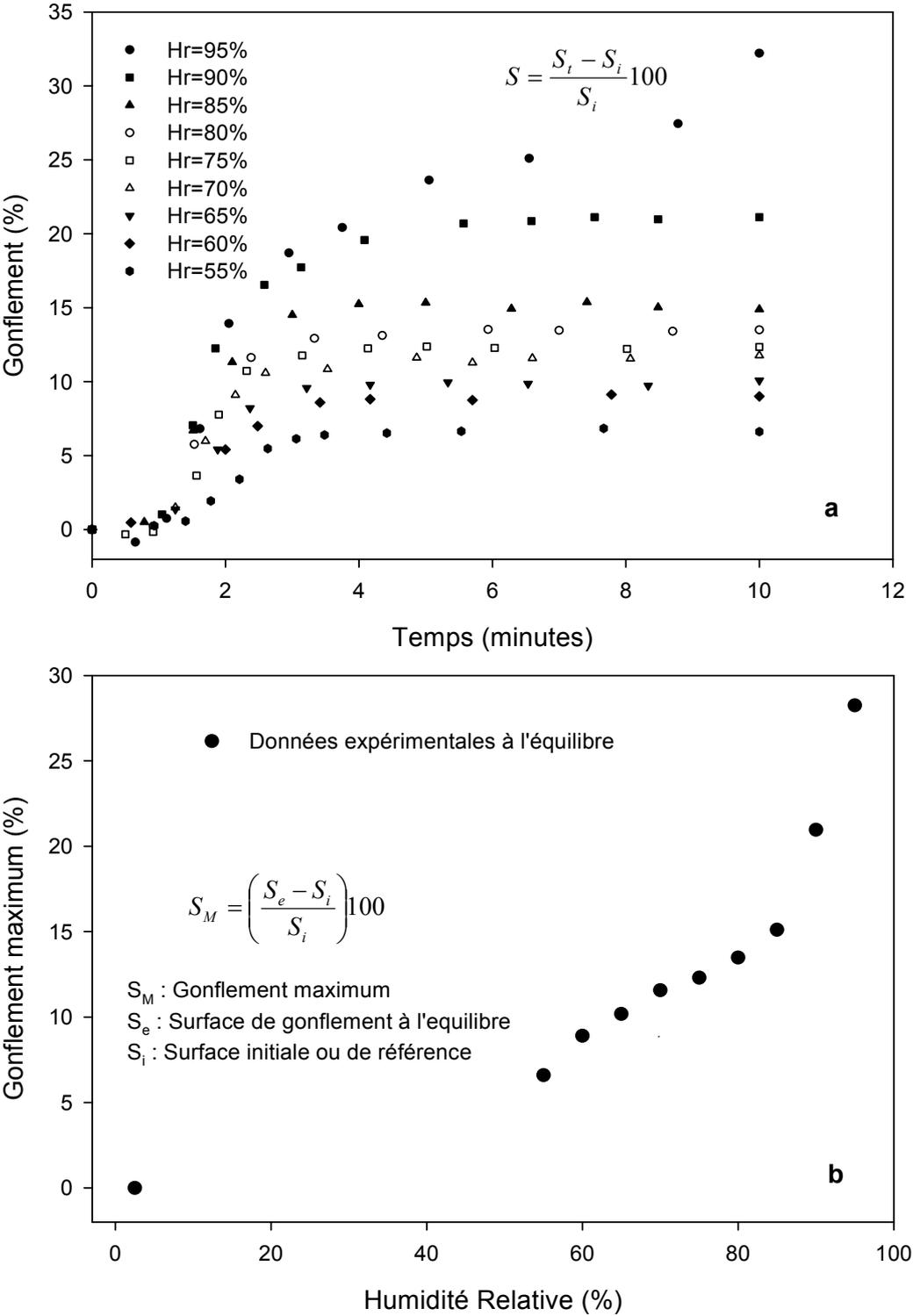


Figure 3I.8 Données expérimentales du gonflement de la bentonite MX80. a) Comparaison des courbes cinétiques ; b) Données expérimentales à l'équilibre.

La figure 3I.9 montre l'influence de la taille de l'agrégat sur la cinétique de gonflement, elle montre aussi l'homogénéité de gonflement à l'équilibre.

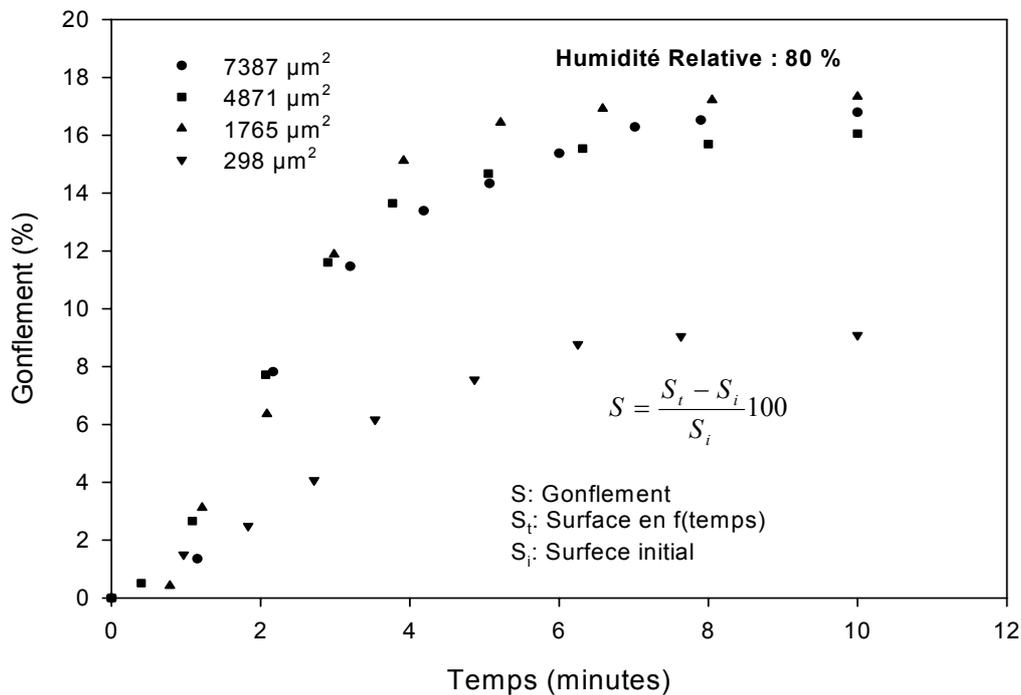


Figure 3I.9 Influence de la taille de l'agrégat sur la cinétique de gonflement. Bentonite MX80 brute.

### 3I.4.2 Précision des mesures

Dans le chapitre précédent on a déjà rappelé brièvement les principales sources d'erreur. En conséquence, ici on discute de l'incertitude amenée par l'estimation de la surface. Pour cela, on utilise les équations statistiques (50) et (51) décrites au chapitre II, afin d'estimer l'écart-type expérimental de la moyenne sur cinq mesures répétées. Cette valeur peut être utilisée comme mesure de l'incertitude de la moyenne. Cependant, cette incertitude correspond uniquement à la surface estimée. Néanmoins, on veut savoir quelle est l'incertitude sur le gonflement/ dégonflement exprimé par l'équation (52) :

$$S = \frac{S_t - S_i}{S_i} \cdot 100$$

Alors, par résolution mathématique, l'erreur absolue est exprimé comme :

$$E = \frac{s(\bar{q})}{S_i} (200 + S) \tag{53}$$

où  $s(\bar{q})$  est l'incertitude moyenne de la surface,  $S_i$  est la surface initiale et  $S$  est le gonflement ou dégonflement.

La figure 3I.10 montre que l'évolution de l'erreur absolue sur le gonflement reste relativement faible. Cependant, l'erreur est plus significative à faible humidité relative.

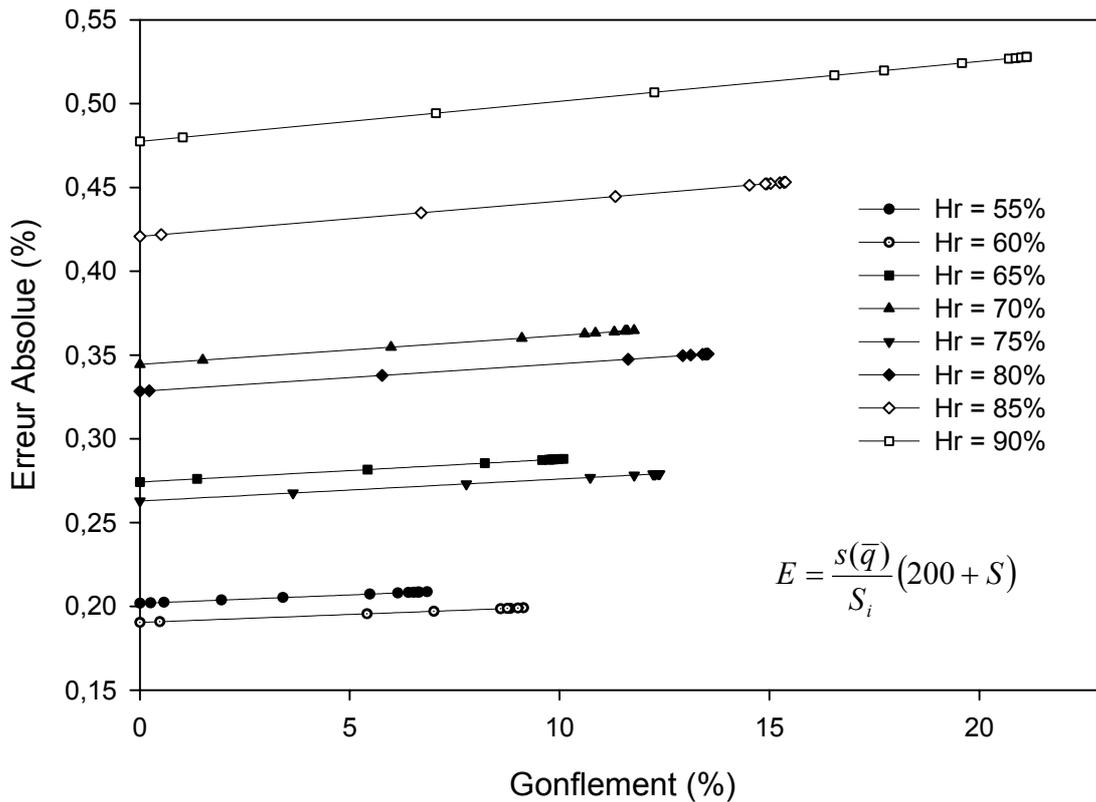


Figure 3I.10 Erreur absolue sur le gonflement.

### 3I.4.3 Lissages des courbes

#### a) Gonflement

Pour l'ajustement de données expérimentales, on propose un modèle cinétique de premier ordre, exprimé par l'équation différentielle:

$$\frac{dV_s}{dt} = k(V_{sM} - V_s) \quad (54)$$

cette expression cinétique représente le gonflement volumétrique en fonction du temps jusqu'à un gonflement maximum. L'intégration de cette équation nous amène à une expression exponentielle de la forme :

$$V_s = V_{sM} (1 - \exp(-kt)) \quad (55)$$

Dans l'exemple donné, cette expression n'est valable que pour des variations de volume au cours du temps. Dans notre cas, on s'intéresse à des variations de surfaces au cours du temps. C'est pourquoi, on a supposé dans un premier temps que le gonflement de la bentonite était équidimensionnel. En effet, à l'échelle de l'agrégat, les particules sont disposées d'une manière aléatoire, et le gonflement des argiles qui se développe microscopiquement dans une dimension par écartement de la distance basale des feuillets, se produira par conséquent dans les trois dimensions des agrégats. D'où l'expression :

$$\frac{S}{S_M} = \left( \frac{V_s}{V_{sM}} \right)^{2/3} \quad (56)$$

En combinant l'équation (55) et (56), le gonflement en termes de surface peut être exprimé comme :

$$S = S_M (1 - \exp(-kt))^{2/3} \quad (57)$$

Les données expérimentales (fig. 3I.7) montrent que la cinétique de gonflement de la bentonite MX80 comprend tout d'abord une étape de relâchement, c'est à dire, une étape dans laquelle le gonflement n'est pas appréciable. On suppose que dans cette étape initiale il y a adsorption d'eau qui n'engendre pas de gonflement et même parfois, peut engendrer une contraction de l'agrégat, vraisemblablement par un réarrangement complexe des particules qui constituent l'agrégat. Ensuite, on observe une deuxième étape sur la courbe correspondant à une expansion très rapide de l'agrégat pendant un temps court, puis moins rapide avec une diminution graduelle jusqu'à une limite asymptotique au temps. La courbe correspondante est ajustée par l'équation 57. La dernière étape correspond à un stade où l'agrégat est sursaturé en eau à une humidité appelée humidité critique. Dans ce cas, le gonflement est dit illimité et le plus souvent les forces de cohésion de l'agrégat sont dépassées par les forces de répulsion amenées par l'hydratation en provoquant la rupture et/ou déformation de l'agrégat ou simplement la désagrégation des particules. La figure 3I.11 résume les trois étapes de gonflement identifiées par analyse digitale d'images ESEM.

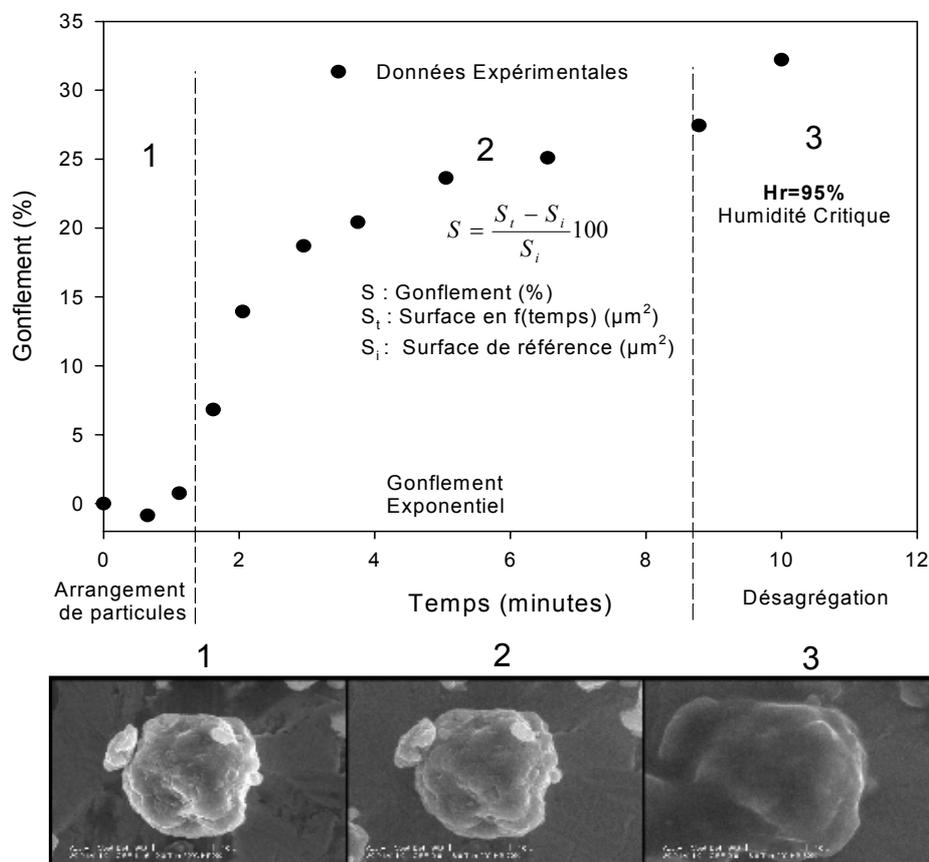


Figure 3I.11 Etapes de gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80). Identification par analyse digitale d'images ESEM (Montes-Hernandez et al., 2002).

L'équation finale pour ajuster la cinétique du gonflement en ne considérant uniquement que la deuxième étape de gonflement, est alors :

$$S = S_M (1 - \exp(-k(t - t_0)))^{2/3} \quad (58)$$

avec  $S_M$  gonflement maximum (%),  $k$  coefficient de gonflement (1/minute) et  $t_0$  temps initial de gonflement exponentiel (minutes).

La figure 3I.12 montre les données expérimentales et les lissages correspondants à huit humidités relatives. Les paramètres d'ajustement  $S_M$ ,  $k$ ,  $t_0$  sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Le coefficient de corrélation «  $R_c$  » obtenu est généralement très voisin de 1 (voir tableau 3I.3), ce qui peut être considéré comme un indicateur d'un « bon ajustement ».

Humidité (%)	Paramètres estimés			Coefficient de
	$S_M$ (%)	$k$ (1/minutes)	$t_0$ (minutes)	Corrélation
				$R_c$
95	27.00	0.49	1.28	0.9915
90	20.99	0.88	1.24	0.9978
85	15.21	1.33	1.26	0.9955
80	13.43	1.50	1.31	0.9992
75	12.32	1.75	1.46	0.9983
70	11.51	1.66	1.41	0.9936
65	9.91	1.84	1.60	0.9980
60	9.01	1.23	1.50	0.9953
55	6.79	1.13	1.65	0.9841

Tableau 3I.3 Paramètres cinétiques d'ajustement, estimation pour neuf humidités relatives. Gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80). Estimation par la méthode de moindres carrés avec l'équation 58.

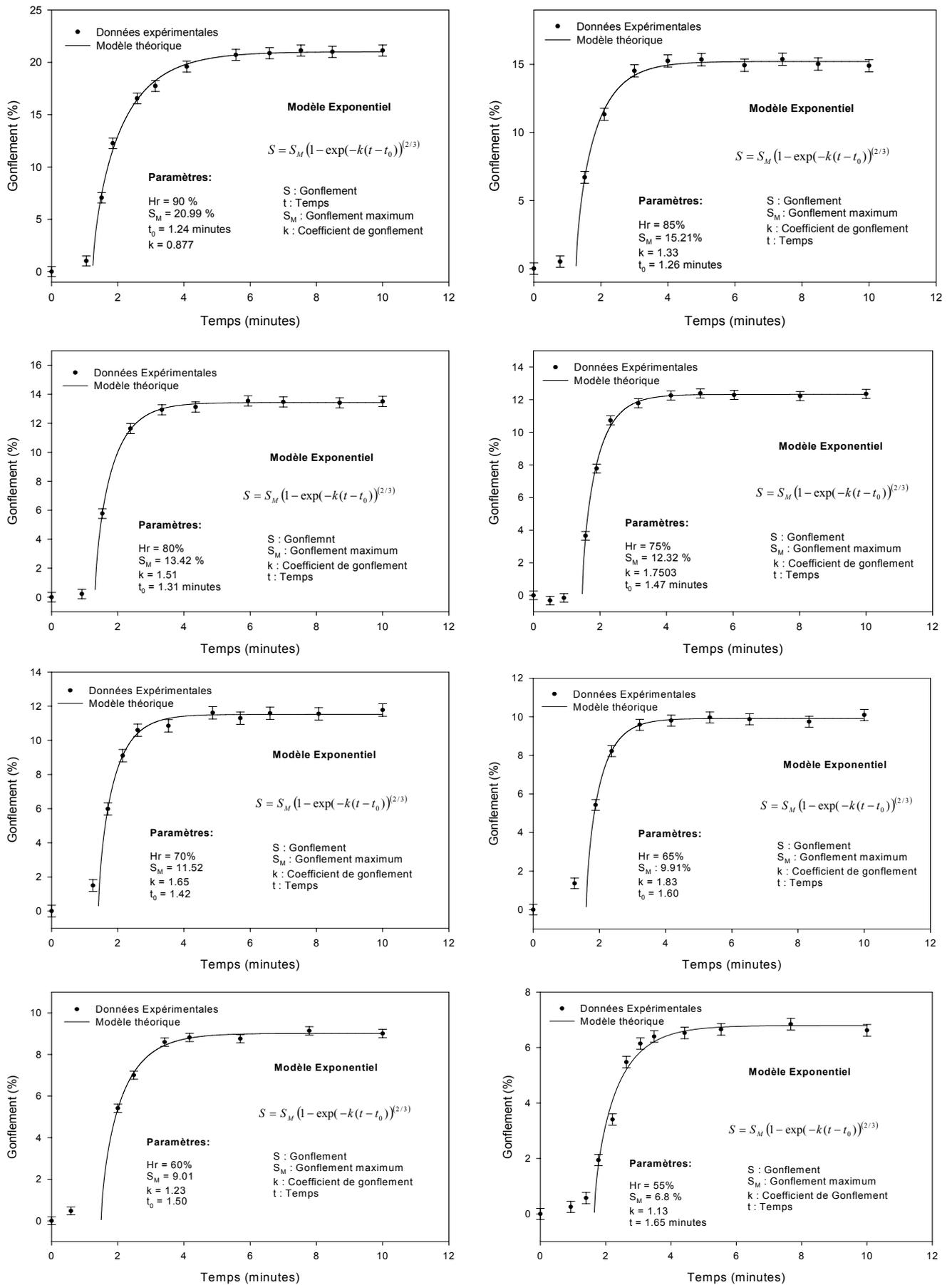


Figure 3I. 12 Courbes cinétiques de gonflement. Ajustement exponentiel par la méthode de moindres carrés (Montes-

gonflement. Ajustement exponentiel par la méthode de moindres carrés (Montes-Hernandez et al., 2001).

b) Dégonflement

Dans ce cas, l'ajustement des données expérimentales se fait en utilisant le même critère, sauf qu'ici, la valeur minimale à l'équilibre après l'essai de dégonflement, est considérée égale à zéro. L'équation cinétique différentielle qui peut décrire la vitesse dégonflement est alors :

$$\frac{dV_s}{dt} = -k_D V_s \quad (59)$$

L'intégration donne comme résultat une expression de décroissance exponentielle de la forme :

$$V_s = V_{sM} (\exp(-k_D t)) \quad (60)$$

alors, en termes de surface, la cinétique de dégonflement d'un agrégat de bentonite MX-80 peut s'exprimer comme :

$$D = S_M (\exp(-k_D t))^{2/3} \quad (61)$$

avec  $S_M$  gonflement maximum (%) et  $k_D$  coefficient de dégonflement (1/minute).

Les paramètres obtenus à partir de l'ajustement sont rapportés dans le tableau 3I.4, ils sont aussi estimés par la méthode des moindres carrés. Les données expérimentales ainsi que les courbes de lissage sont représentés dans la figure 3I.13.

Paramètres estimés			Coefficient de Corrélation
Humidité (%)	$S_M$ (%)	$k_D$ (1/minutes)	$R_c$
95→2.5	32.15	0.85	0.9961
90→2.5	21.04	1.61	0.9940
85→2.5	14.95	2.16	0.9954
80→2.5	13.53	2.05	0.9988
75→2.5	12.40	1.68	0.9959
70→2.5	11.71	1.53	0.9956
65→2.5	10.20	1.77	0.9932
60→2.5	9.05	1.40	0.9930
55→2.5	6.93	1.12	0.9784

Tableau 3I.4 Paramètres cinétiques d'ajustement. Dégonflement d'un agrégat de bentonite MX-80. Estimation par la méthode de moindres carrés avec l'équation 61.

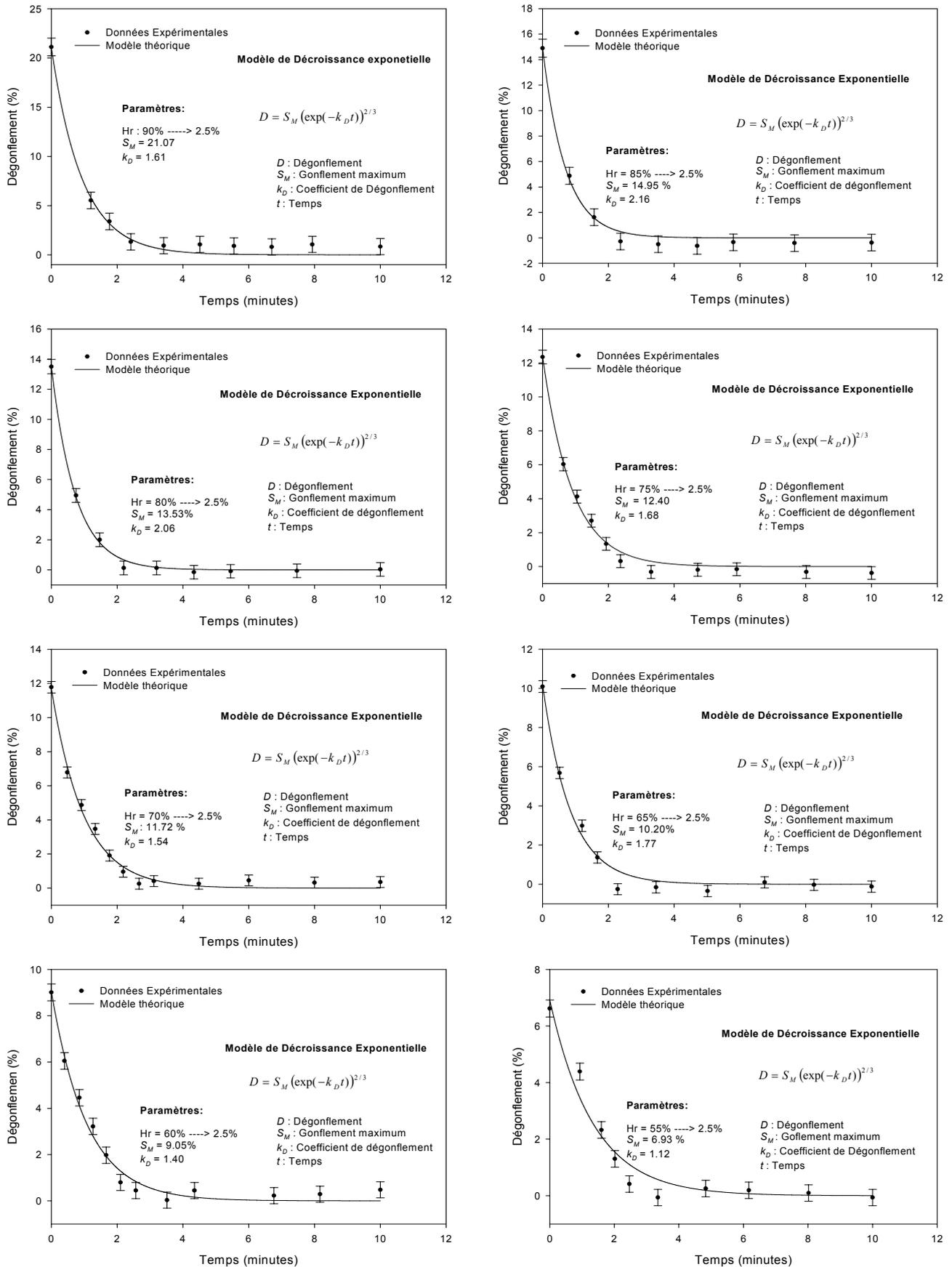


Figure 3I.13 Courbes cinétique de de décroissance exponentielle « méthode de 2002).

dégonflement. Ajustement par une équation moindres carrés » (Montes-Hernandez et al.,

### 3I.5 Analyse et discussion des résultats

A partir des données expérimentales (observation directe dans l'ESEM et analyse digitale d'images), on décrit le gonflement de la bentonite MX80 « à l'échelle de l'agrégat » en trois étapes (voir figure 3I.11) :

La première est très difficile à modéliser et on suppose qu'il y a un arrangement complexe des particules. Ceci induit un changement aléatoire de la porosité inter-particules; ce phénomène peut parfois engendrer une contraction à l'échelle de l'agrégat.

La deuxième étape correspond au gonflement proprement dit, lequel suit une évolution exponentielle jusqu'à un maximum asymptotique à l'axe « x » du temps (éq. 58). Evidemment, le potentiel de gonflement dépend directement de l'humidité relative (voir figure 3I.8).

La dernière étape, appelée ici point de désagrégation des particules et/ou sursaturation en eau, a lieu uniquement avec des humidités relatives égales ou supérieures à 95% (voir figure 3I.11).

En ce qui concerne le dégonflement, celui-ci se développe en une seule étape, laquelle peut être modélisée par une équation de décroissance exponentielle (équation 61, figure 3I.12).

Il faut mentionner que les résultats obtenus dans ce travail sont compatibles avec ceux obtenus par des méthodes mécaniques et/ou imbibition malgré la différence de conditions d'opération et d'échelle. Par exemple, grâce au couplage ESEM-ADI, on a identifié que dans la cinétique de gonflement a lieu tout d'abord une étape complexe dans laquelle le gonflement n'est pas appréciable à l'échelle agrégat et parfois cette étape est produite comme une contraction de l'agrégat. L'utilisation des différents dispositifs mécaniques et/ou imbibition ont aussi permis l'identification de cette étape à l'échelle macroscopique, parfois appelée « moist curing » (Wild et al., 1999; Waddah-Abdullah, 1999; Bauer-Plaindoux, 1998; El-Sohby, 1995; Al-Rawas, 1999, 1998; Delage, 1998; Al-Mukhtar, 1999; Basma, 1996; Wüst et McLane, 2000; Gasmi et al., 2000; Chertkov et Ravina, 2000; Komine et Ogata, 1994; et Lake, 2000). La deuxième étape de la cinétique de gonflement des argiles est toujours un gonflement très rapide au début mais qui décroît graduellement jusqu'à une limite asymptotique au temps. Cette étape est habituellement modélisée par une équation hyperbolique, c'est à dire, avec un modèle cinétique de seconde ordre (Komine et Ogata, 1994; Lake, 2000; Parcevaux, 1980). En ce qui concerne les données expérimentales obtenues par ESEM-ADI, nous avons pu utiliser une équation exponentielle pour modéliser la cinétique de gonflement, c'est à dire, un modèle cinétique de premier ordre (Montes-Hernandez. et al., 2001). Ce petit rappel montre que la méthode proposée dans ce travail de thèse pourrait être une technique complémentaire dans l'analyse et l'étude de gonflement des argiles où un des principaux avantages est la rapidité d'obtention des résultats qualitatifs (photos) et quantitatifs (mesures de surfaces d'expansion par analyse digitale d'images). De plus, cette technique nous permet d'obtenir une information sur l'isotropie de gonflement au moins dans les dimensions X-Y, ce qui n'est pas possible dans la majorité des méthodes mécaniques car elles sont conditionnées à des mesures dans une seule dimension (sauf les méthodes tri-axiales peu souvent utilisées). Par contre, cette méthode est limitée pour ce qui est des mesures de gonflement libre sur les poudres à l'échelle de l'agrégat.

## Validation de la méthode d'ajustement

Il ne faut pas oublier que dans la méthode d'ajustement employée, on considère un gonflement équidimensionnel ou « isotrope », bien que dans la littérature, on rapporte que, le plus souvent, le gonflement des minéraux argileux est anisotrope. Par ailleurs, les méthodes mécaniques « triaxiales » employées jusqu'à présent pour estimer la pression exercée dans les trois dimensions, ne démontrent pas catégoriquement le caractère anisotrope du gonflement. De notre côté, nous avons deux raisons pour dire que le gonflement est quasiment équidimensionnel, au moins dans le contexte de recherche étudié ici. La première est la « bonne » corrélation avec le modèle d'ajustement proposé où les coefficients de régression sont très proches de 1 (voir tableau 3I.3 et 3I.4). La deuxième raison est donnée par l'analyse digitale d'images. En mesurant la longueur et la largeur d'un agrégat gonflé à différentes humidités relatives, on vérifie qu'il y a une corrélation linéaire entre ces deux paramètres jusqu'au stade de la désagrégation des particules. Cet indice attesterait bien de l'isotropie du gonflement de la bentonite MX80 (voir figure 3I.14).

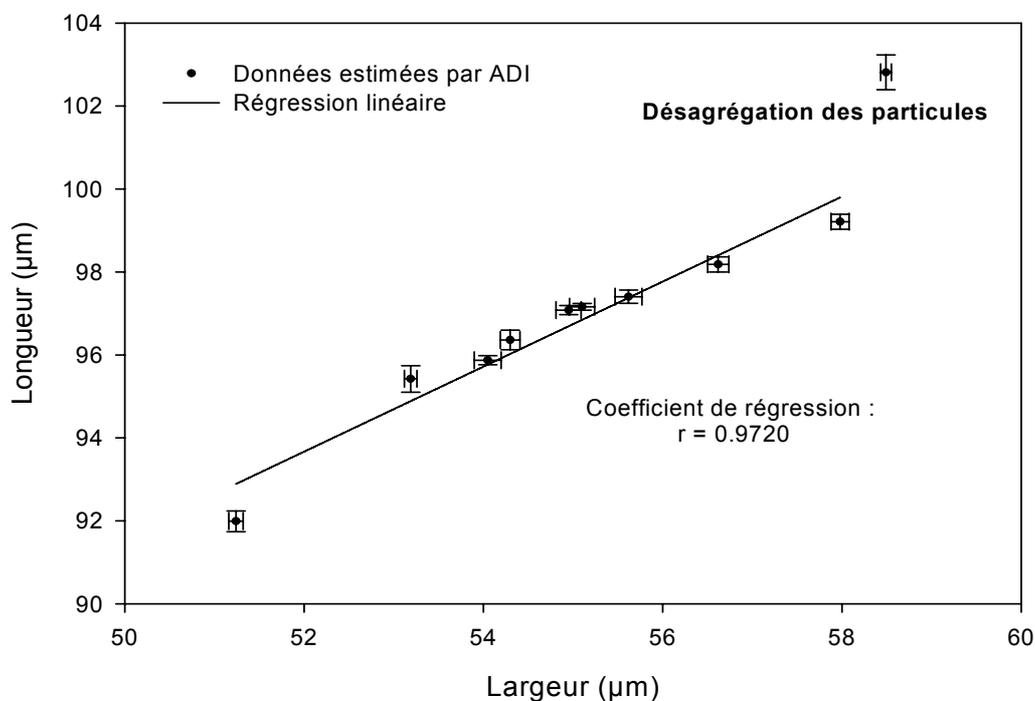


Figure 3I.14 Corrélation bi- dimensionnelle du gonflement. Données estimées par l'analyse digitale d'images (ADI).

Dans le cas où le gonflement n'est pas isotrope, on considère deux possibilités pour obtenir des informations concernant cette anisotropie du gonflement (non abordées ici). La première est liée directement au modèle d'ajustement utilisé et consiste à augmenter un paramètre d'ajustement, appelé ici facteur géométrique. L'équation d'ajustement est alors :

$$S = S_M (1 - \exp(-k(t - t_0)))^n \quad (62)$$

Avec  $\frac{S}{S_M} = \left( \frac{V_s}{V_{sM}} \right)^n$ , où « n » est le facteur géométrique qui donne une valeur indirecte de

l'anisotropie, si cette valeur est différente de 2/3, cas isotrope. Les valeurs possibles sont comprises entre 0 et 1. Si la valeur estimée est égale à 1 « ou très proche », on pourra penser que le gonflement se développe dans une seule dimension, par contre, si la valeur est très proche de zéro, il y a deux possibilités, ou bien le gonflement est très faible ou alors le gonflement se développe dans la dimension, pour laquelle on n'a pas d'information. Le principal inconvénient, est qu'augmenter le nombre de paramètres d'ajustement dans un modèle, n'est pas toujours la meilleure façon d'augmenter leur qualité.

La deuxième façon d'obtenir des informations concernant l'anisotropie est plus complexe et consiste à essayer d'obtenir des données de mesure sur la troisième dimension. Pour cela, il faut s'appuyer sur la stéréologie.

### Courbes de gonflement

Nous allons tout d'abord préciser la signification physique de chaque paramètre. On a considéré trois paramètres d'estimation par le modèle (voir le tableau 3I.3). En ce qui concerne, le gonflement maximum  $S_M$ , ce paramètre est obtenu expérimentalement pour les neuf humidités relatives (voir figure 3I.15a). La figure 3I.15a montre que les données expérimentales et les données estimées sont très similaires. Cela est aussi un indicateur de la bonne corrélation du modèle. La question qui se pose maintenant est, comment introduire un modèle d'ajustement qui décrive le gonflement à l'équilibre, c'est à dire, en fonction l'humidité relative.

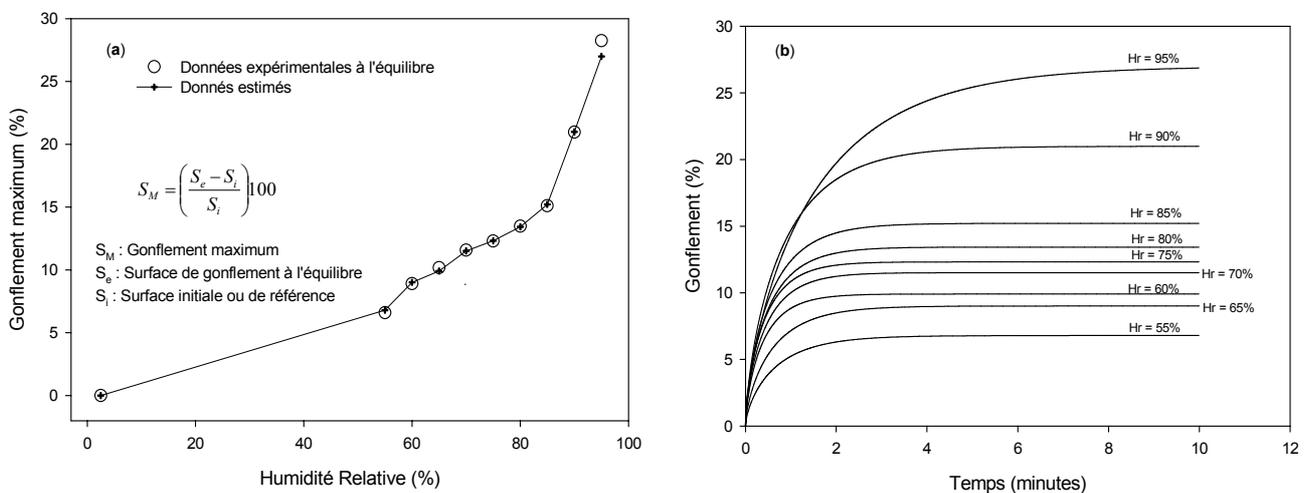


Figure 3I.15 Gonflement maximum. a) Comparaison entre les données expérimentales et données estimées (modèle exponentiel, éq. 58). b) Courbes cinétiques théoriques de gonflement.

Le deuxième paramètre se réfère au coefficient de gonflement « k », qui détermine la vitesse de gonflement. Dans le modèle établi, l'inverse de ce coefficient ( $1/k$ ) représente le temps nécessaire pour que l'agrégat gonfle de 73.66% du gonflement maximum. Nous pouvons observer sur la figure 3I.16 que le coefficient de gonflement  $k$  diminue linéairement avec l'humidité relative (coefficient de corrélation  $R_c = 0.9363$ ). Ceci veut dire que plus l'humidité

relative est forte, plus important est le gonflement maximum; il faut par conséquent un temps plus long pour atteindre 73.66% du gonflement maximum. Cette corrélation est valable uniquement pour l'intervalle compris entre 65 et 95% d'humidité relative. La non corrélation avec les humidités inférieures à 65% peut être due à un problème d'estimation car le gonflement est faible aux humidités relatives faibles et la probabilité de sur et/ou sous estimation de la vraie valeur risque d'être plus forte.

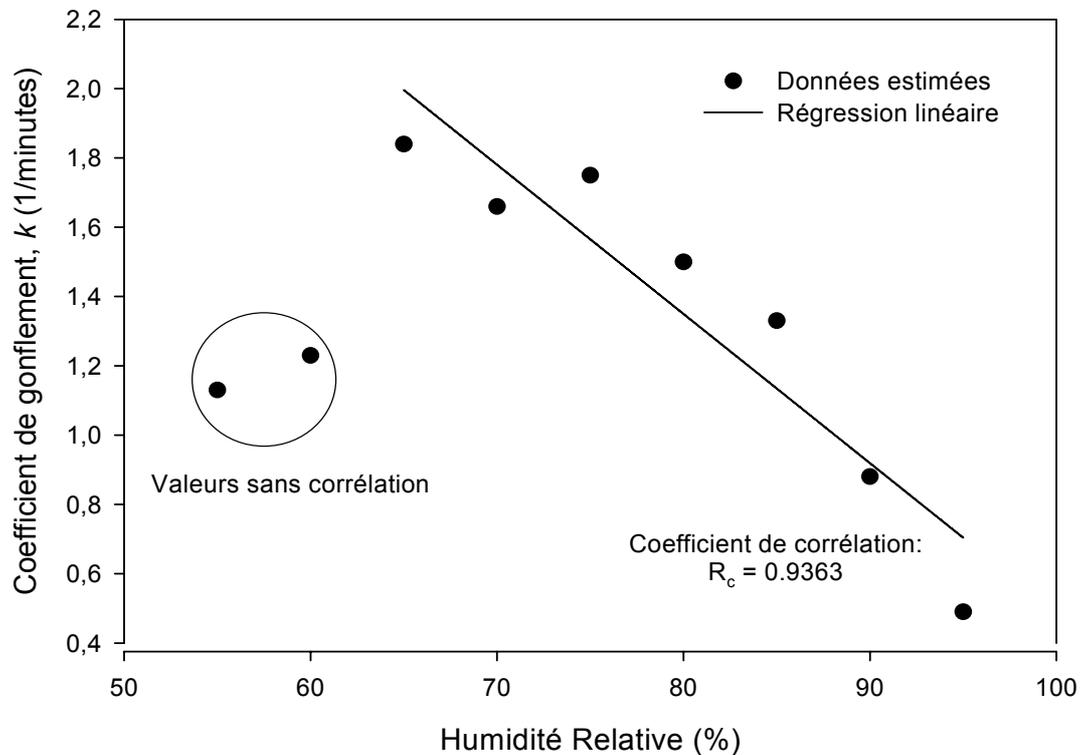


Figure 3I.16 Corrélation entre le coefficient de gonflement « k » et l'humidité relative

On peut dire que le coefficient de gonflement dépend faiblement de l'humidité relative, mais il dépend aussi d'autres facteurs, tels que la taille de l'agrégat, la nature du cation compensateur, et de la composition de l'argile gonflante. Dans la figure 3I.17, on peut observer une corrélation linéaire du coefficient  $k$  avec la taille de l'agrégat. Ceci veut dire que plus la taille de l'agrégat est grande, plus faible est la vitesse de gonflement. Cette corrélation est valable pour les agrégats compris entre 1800 et 7500  $\mu\text{m}^2$ .

Les agrégats de faible taille ne montrent pas des évolutions cinétiques uniformes. Plusieurs expériences ont mis en évidence quelques phénomènes particuliers, comme la sursaturation en eau presque instantanée (agrégats de très faible taille  $< 100 \mu\text{m}^2$ ), un gonflement maximum plus faible (voir figure 3I.9) et une forte sensibilité à la déformation et à la rotation de l'agrégat. Pour expliquer ces phénomènes, on suppose que la texture des agrégats de petite taille, est différente de celle des agrégats de taille comprise entre 1800-7500  $\mu\text{m}^2$ . Si on considère par exemple, que la porosité inter-particules des petits agrégats est plus faible (agrégats plus compacts), alors il n'y aura pas d'évolution de la macroporosité (pore interparticulaire, figure 1.6) au cours de l'hydratation et le gonflement à l'échelle de l'agrégat sera par conséquent plus faible (voir figure 3I.9).

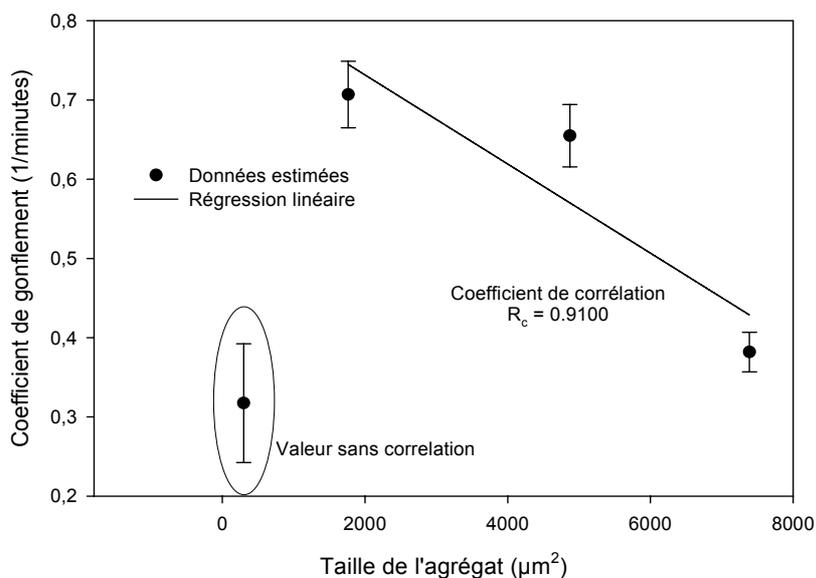


Figure 3I.17 Corrélation entre le coefficient de gonflement  $k$  et la taille de l'agrégat. Surface estimée par ADI.

Le dernier paramètre estimé par le modèle d'ajustement, est le temps initial de gonflement exponentiel  $t_0$ . Ce paramètre nous a permis d'avoir une idée du moment du démarrage du gonflement exponentiel pour chaque humidité relative (voir figure 3I.12). La figure 3I.18 montre que le temps  $t_0$  diminue légèrement lorsque l'humidité relative augmente. Ceci est logique si on considère que la diffusion de vapeur d'eau dans un milieu poreux est directement proportionnel à l'humidité relative (loi de Fick). Cependant, il est à noter que suite à une expérience cyclique faite à 95 % d'humidité relative, on s'est aperçu que le temps «  $t_0$  » de gonflement était plus grand dans le premier cycle. Ceci veut dire simplement que dans le premier cycle la diffusion de vapeur d'eau est possiblement empêchée par un arrangement brusque et aléatoire des particules.

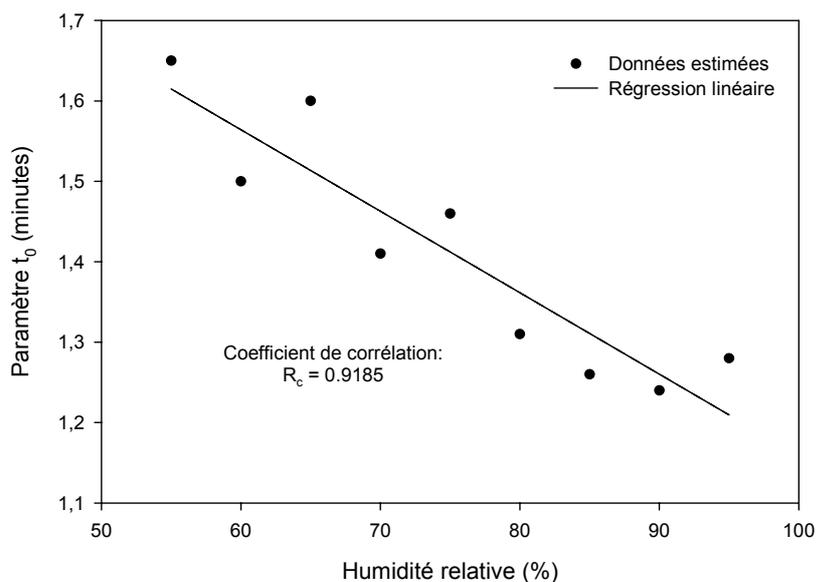


Figure 3I.18 Corrélation entre l'humidité relative et le temps de démarrage de gonflement exponentiel.

## Courbes de dégonflement

Le dégonflement a été modélisé par l'équation (61). Cette équation ne contient que deux paramètres d'ajustement, l'un correspond au gonflement maximum «  $S_M$  » pour chaque humidité relative et l'autre correspond au coefficient de dégonflement «  $k_D$  ». Les valeurs estimées sur le gonflement maximum «  $S_M$  », sont pratiquement les mêmes que celles estimées par le modèle de gonflement (voir tableau 3I.3 et 3I.4. Par contre les valeurs estimées de «  $k_D$  » ne semblent pas être corrélées avec l'humidité relative. Cependant, à partir du modèle, on sait que le temps nécessaire pour dégonfler de 51 % du gonflement maximum est compris entre 0,5 et 0,89 minutes. Ceci nous fait penser que le dégonflement, depuis n'importe quelle humidité relative (55-90%), est plus ou moins homogène. Pour confirmer cette hypothèse il faudra approfondir dans ce type de recherche.

### Comparaison des courbes théoriques

Pour comparer graphiquement la vitesse de gonflement avec la vitesse de dégonflement, on fait tout d'abord un inversement de la courbe de dégonflement en utilisant l'équation :

$$D = S_M - S_M (\exp(-k_D t))^{2/3} \quad (63)$$

Grâce à l'équation 63, on met en évidence que la vitesse de gonflement est plus forte que la vitesse de dégonflement à n'importe quelle humidité relative, si on ne considère que l'étape de gonflement exponentiel (éq. 57). Cependant, il ne faut pas oublier que les essais cinétiques de gonflement comprennent tout d'abord une étape de relâchement (pas de gonflement) laquelle prend un temps  $t_0$ ; dans ces conditions (éq. 58), la vitesse de gonflement est beaucoup plus faible que la vitesse de dégonflement (voir figure 3I.19, exemple à Hr=90%).

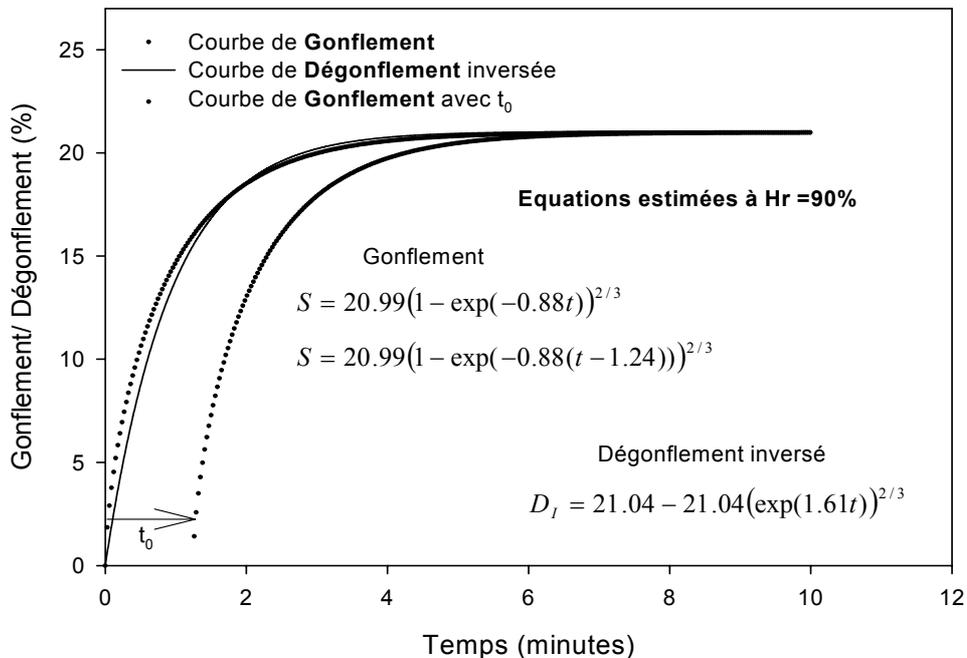


Figure 3I.19 Comparaison de la courbe théorique de gonflement et de la courbe théorique de dégonflement inversée. Cas à 90% d'humidité relative.

### 3I.6 Conclusion

La microscopie électronique à balayage environnementale couplée à l'analyse digitale d'images, est une bonne approche pour étudier la cinétique de gonflement des matériaux argileux à différentes humidités relatives. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux méthodes mécaniques et d'imbibition, est la rapidité d'obtention des résultats qualitatifs (photos) et quantitatifs (2D). De plus, cette technique nous permet d'obtenir une information sur l'isotropie de gonflement au moins dans les dimensions X-Y, ce qui n'est pas possible dans la majorité des méthodes mécaniques car elles sont conditionnées à des mesures dans une seule dimension (sauf les méthodes tri-axiales peu souvent utilisées). Par contre, cette méthode est limitée pour ce qui est des mesures de gonflement libre sur les poudres à l'échelle de l'agrégat.

Cette méthode cinétique nous a permis d'identifier trois étapes de gonflement :

- étape de relâchement, c'est à dire, une étape dans laquelle le gonflement n'est pas appréciable. On suppose que dans cette étape initiale il y a adsorption d'eau qui n'engendre pas de gonflement et même parfois, peut engendrer une contraction de l'agrégat, vraisemblablement par un réarrangement complexe des particules qui constituent l'agrégat,
- étape de gonflement, cette étape comprend une expansion très rapide de l'agrégat pendant un temps court, puis moins rapide avec une diminution graduelle jusqu'à une limite asymptotique au temps,
- la dernière étape correspond à un stade où l'agrégat est sursaturé en eau à une humidité appelée humidité critique. Dans ce cas, le gonflement est dit illimité et le plus souvent les forces de cohésion de l'agrégat sont dépassées par les forces de répulsion amenées par l'hydratation en provoquant la rupture et/ou déformation de l'agrégat ou simplement la désagrégation des particules.

Afin de décrire physiquement l'étape de gonflement (deuxième étape identifiée par ESEM-ADI), on a utilisé un modèle cinétique de premier ordre ( $\frac{dV_s}{dt} = k(V_{sM} - V_s)$ ), lequel ajuste très bien les données expérimentales. Ce modèle cinétique montre que le coefficient de gonflement «  $k$  », dépend fortement de la taille de l'agrégat et beaucoup moins de l'humidité relative. Il dépend sans aucune doute aussi de la nature du cation compensateur et de la composition de l'argile mais ces deux derniers paramètres n'ont pas été étudiés ici. En revanche, le gonflement maximum «  $S_M$  » ne dépend pas de la taille de l'agrégat sauf si elle est inférieure à  $1000 \mu\text{m}^2$ ; mais, il dépend très nettement de l'humidité relative. Finalement, ce modèle nous a aussi permis d'estimer le temps de démarrage de gonflement «  $t_0$  », c'est à dire, le temps à partir duquel commence la deuxième étape identifiée ici. Ce paramètre dépend faiblement de l'humidité relative.

La cinétique de dégonflement se développe en une seule étape; elle a aussi été modélisée par une équation cinétique de premier ordre  $\frac{dV_s}{dt} = -k_D V_s$ . Enfin ces deux modèles nous ont permis d'estimer graphiquement que la vitesse de gonflement est beaucoup plus faible que la vitesse de dégonflement.

## Partie II

### Rôle du cation compensateur sur le potentiel de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute.

#### 3II. 1 Introduction

Dans la partie I nous avons déjà étudié la cinétique de gonflement/dégonflement de la bentonite MX80 brute. On a remarqué que la cinétique de gonflement dépend simultanément de l'humidité relative et de la taille de l'agrégat. Nous allons aborder ici l'influence du cation compensateur sur la cinétique de gonflement. Cependant, pour obtenir des résultats réalistes il faut fixer la taille d'agrégat autant que possible égale à chaque expérience. De plus il faut aussi être sûr que l'échange cationique a eu lieu efficacement, ce qui n'est pas le cas dans tous les échanges. Pour pallier à ces limites on étudiera le potentiel de gonflement à l'équilibre en construisant des isothermes de gonflement/ dégonflement. Dans ce cas la taille de l'agrégat ne joue pas un rôle prédominant et on pourra interpréter l'évolution du gonflement/dégonflement même si l'échange cationique est médiocre.

Puis nous présentons une expérimentation cinétique, qui décrit le gonflement en fonction du temps jusqu'à la sursaturation en eau de l'agrégat. La sursaturation en eau de l'agrégat a lieu à une humidité relative critique (voir section 2.3.2, chapitre II).

#### 3II. 2 Démarche expérimentale

La méthodologie employée pour la saturation cationique de la bentonite MX80 brute est expliquée dans le chapitre IV. Cette méthodologie a été appliquée avec cinq sels chloriques, qui ont permis d'obtenir des échantillons de bentonite échangée en Na (MX80-Na), Li (MX80-Li), K (MX80-K), Ca (MX80-Ca) et Mg (MX80-Mg). Ces échantillons ainsi que la bentonite brute ont été étudiés par microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM). Chaque échantillon a été soumis à un cycle d'hydratation/ déshydratation en augmentant progressivement l'humidité relative. Ce type d'expérience nous a servi à construire des isothermes de gonflement/ dégonflement. La procédure comprend trois étapes :

- Séchage de l'échantillon (voir section 3I. 3. 1)

- Hydratation de l'échantillon. Elle est réalisée à température constante (9 °C). On fait varier la pression afin d'augmenter progressivement l'humidité relative jusqu'à 80% stade au delà duquel on a sursaturation en eau de l'agrégat. Les humidités relatives utilisées sont 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 75% et 80 %. Le temps d'équilibrage à chaque humidité relative est considéré comme étant de 5 minutes, (valeur estimée par cinétique, voir figure 3I.12), puis l'image est prise et gardée en mémoire.

- Déshydratation de l'échantillon. A l'inverse de l'hydratation, on amène progressivement l'échantillon de l'état hydraté jusqu'à l'état initial sec. La température de la platine de refroidissement est toujours constante sauf aux conditions de séchage maximum.

En ce qui concerne les manipulations cinétiques, elles sont réalisées à une seule humidité relative pour chaque échantillon. L'humidité relative maximale avant déstructuration de l'agrégat étant 80%; le mode opératoire est le même que celui employé dans la première partie de ce chapitre. Cependant, dans le cas présent, les échantillons ont été séchés à l'étuve (110

°C) durant 24 h et préservés à 0 % d'humidité relative afin d'homogénéiser l'état hydrique dans tous les échantillons.

Les images obtenues à chaque expérience sont traitées par analyse digitale d'images afin d'estimer quantitativement le potentiel de gonflement/ dégonflement de la bentonite brute et échangée. La méthode utilisée est identique à celle employée dans la première partie (voir sections 3I. 3. 2 et 3I.4.1).

### 3II. 3 Analyse et discussion des résultats

#### 3II. 3. 1 Isothermes de gonflement/ dégonflement

Les données expérimentales dérivent de l'analyse digitale d'images et de l'équation (52). Si les expériences sont réalisées à l'équilibre, l'équation (52) se transforme en :

$$S = \frac{S_e - S_i}{S_i} 100 \quad (64)$$

où S est le gonflement/ dégonflement,  $S_e$  est la surface gonflée et/ou dégonflée à l'équilibre et  $S_i$  est la surface de référence.

L'incertitude sur la mesure de l'aire de surface moyenne après cinq mesures répétées est estimée par les équations (50) et (51) (voir chapitre II). L'erreur absolue sur le gonflement/ dégonflement S, est estimé par l'équation 53 :

$$E = \frac{s(\bar{q})}{S_i} (200 + S)$$

avec  $s(\bar{q})$  incertitude moyenne de la surface.

La figure 3II.1 montre que l'évolution de l'erreur absolue sur le gonflement/ dégonflement reste relativement faible. Cependant l'erreur est plus significative à faible humidité relative ou à faible gonflement.

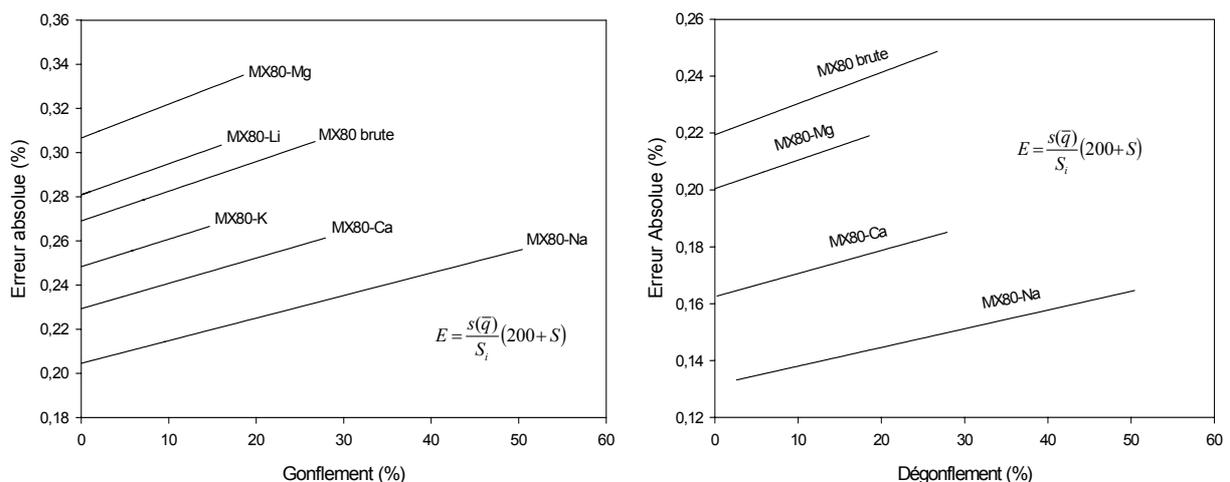


Figure 3II.1 Evolution de l'erreur absolue sur le gonflement/ dégonflement. Isothermes de gonflement/ dégonflement de la bentonite MX80 brute et échangée.

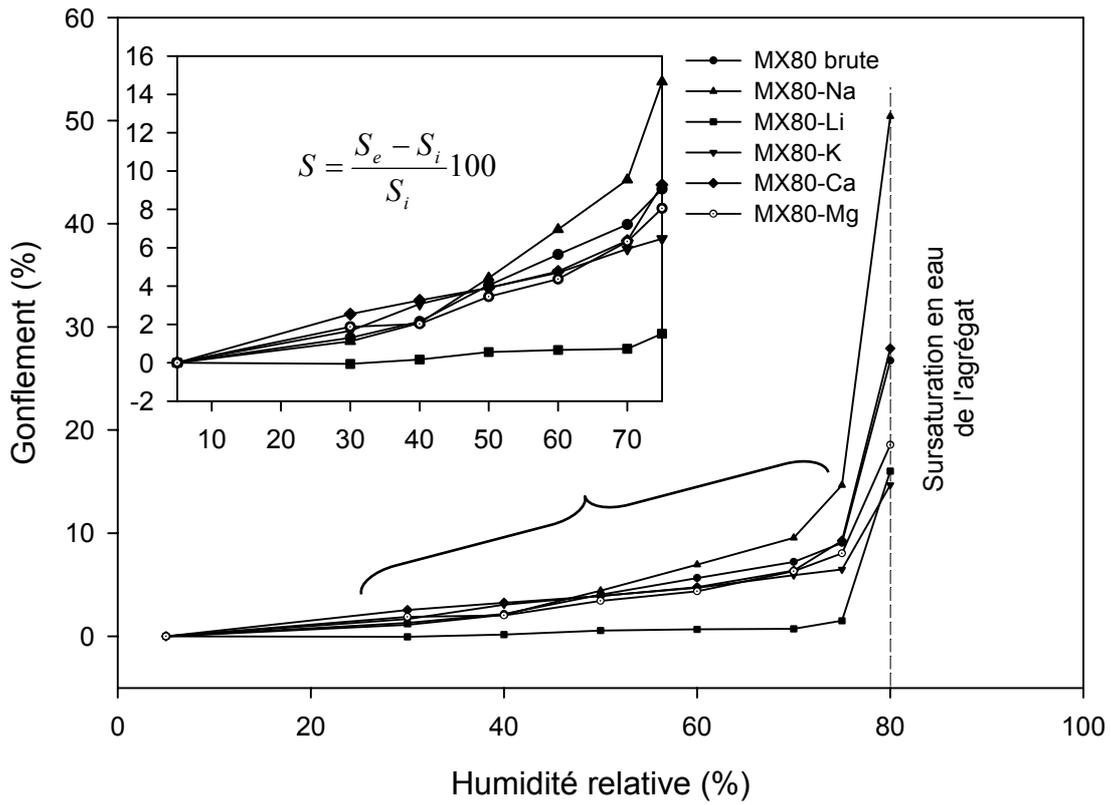


Figure 3II.2 Isothermes de gonflement estimées par ESEM et Analyse digitale d'images (ADI). Bentonite MX-80 brute et échangée.

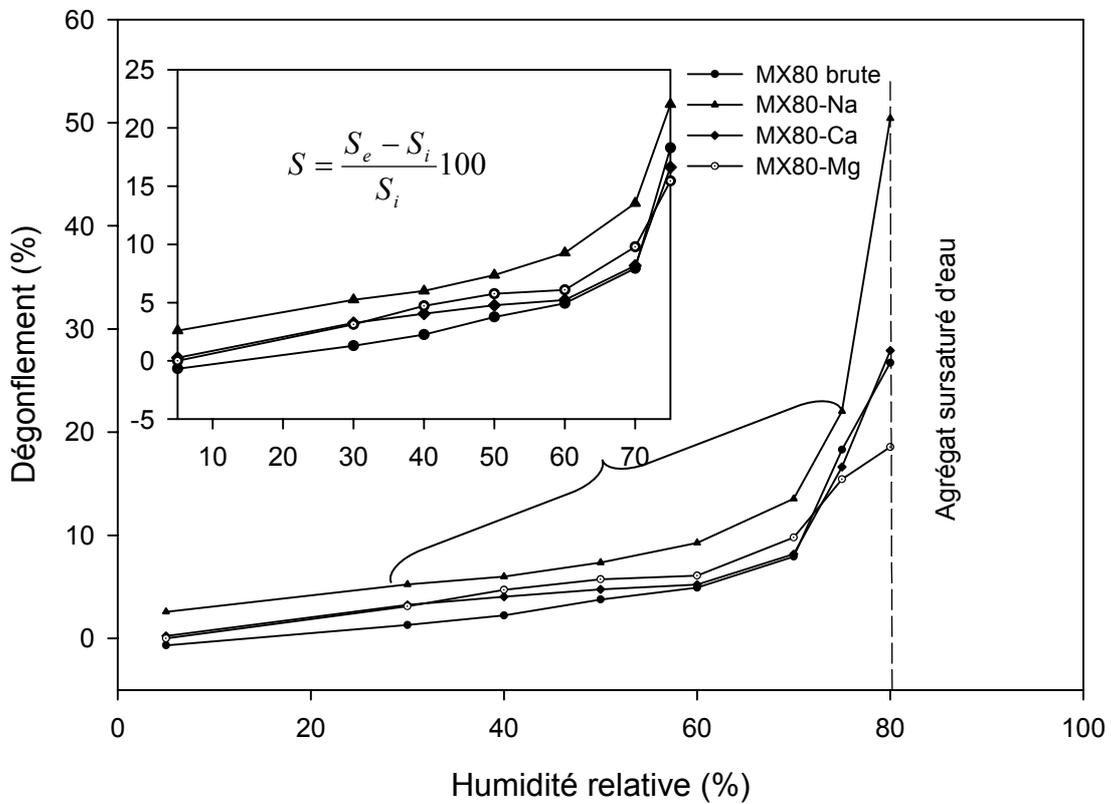


Figure 3II.3 Isothermes de dégonflement estimées par ESEM et Analyse digitale d'images (ADI). Bentonite MX-80 brute et échangée.

Des études réalisées à l'échelle microscopique « feuillet » par diffraction de rayons X aux petits angles (Pons, 1981 ; Touret, 1984), ainsi que quelques méthodes mécaniques (Waddah S. Addullah, 1999) à l'« échelle macroscopique », montrent que le potentiel de gonflement des argiles dépend directement du cation compensateur. La technique utilisée dans notre étude montre une corrélation similaire du gonflement avec le cation compensateur (sauf pour le lithium), même si la nature de l'expérimentation « couplage ESEM-ADI » et l'échelle « agrégat » sont totalement différentes aux méthodes rapportées dans la littérature.

La figure 3II.2 montre les isothermes de gonflement de la bentonite MX80 brute et échangée. Dans le cas des cations divalents, le gonflement est plus fort aux faibles humidités relatives (<50%) que dans le cas des cations monovalents. Ceci peut être normal puisque le potentiel d'adsorption est aussi plus fort (voir isothermes d'adsorption d'eau, chapitre IV). Par contre, aux fortes humidités relatives (>50%) le potentiel de gonflement de la bentonite échangée en cations divalents est plus faible que celui de la bentonite brute (mixte Na/Ca) et de la bentonite échangée en sodium.

En ce qui concerne les cations monovalents, en théorie, la bentonite lithique devrait gonfler de la même façon que la bentonite sodique. Autrement dit le potentiel de gonflement devrait être proportionnel au potentiel d'adsorption, ce qui n'est pas le cas (voir isothermes d'adsorption, chapitre IV). La seule explication à ce phénomène, est que le lithium des sites échangeables migre vers les octaèdres au cours de séchage et se fixe irréversiblement (Tabikh et al 1960, cité dans Rico-Gamboa, 1984). Ceci bloque alors le potentiel de gonflement. Mais la question est maintenant: pourquoi le potentiel d'adsorption d'eau est-il aussi fort que celui de la bentonite sodique dans nos expériences ? La réponse peut être simplement dans la procédure de saturation cationique; celle ci a été faite à une concentration élevée (1 N), ce qui a probablement occasionné une forte fixation de cations lithiques sur la surface de particules argileuses, qui n'ont pas été enlevés durant le lavage à l'eau.

En conclusion, la bentonite lithique étudiée ici a un très fort potentiel de sorption d'eau mais elle ne gonfle pas (voir figure 3II.4, isothermes d'adsorption et courbes cinétiques de gonflement).

Enfin, la bentonite MX80 échangée avec le chlorure de potassium gonfle uniformément dans toute la gamme d'humidités relatives juste avant la sursaturation d'eau. A partir de 50% d'humidité relative le potentiel de gonflement de la bentonite potassique est environ deux fois plus faible que le potentiel de gonflement de la bentonite sodique. Ce résultat est compatible avec ce qui est décrit dans la littérature. Cependant, l'influence du potassium sur le gonflement n'est pas homogène avec toutes les argiles gonflantes (Kamel, 1981).

Les isothermes de dégonflement montrées sur la figure 3II.3 sont le résultat de la déshydratation d'un agrégat gonflé. Afin de comparer le gonflement et le dégonflement, on a suivi l'hydratation/ déshydratation sur le même agrégat. Cette expérience est très délicate car l'agrégat sursaturé en eau peut se déformer irréversiblement ou bien de se casser complètement.

La comparaison des isothermes de gonflement et de dégonflement de la figure 3II.5 (exemple : bentonites MX80-Ca et MX80-Na) met en évidence un phénomène de hystérésis. Dans notre système expérimental, l'hystérésis peut être due à la déformation irréversible de l'agrégat durant la sursaturation en eau (voir figure 3II.6) ou à la agrégation/ désagrégation de particules ou encore à l'eau piégée à l'intérieur de l'agrégat.

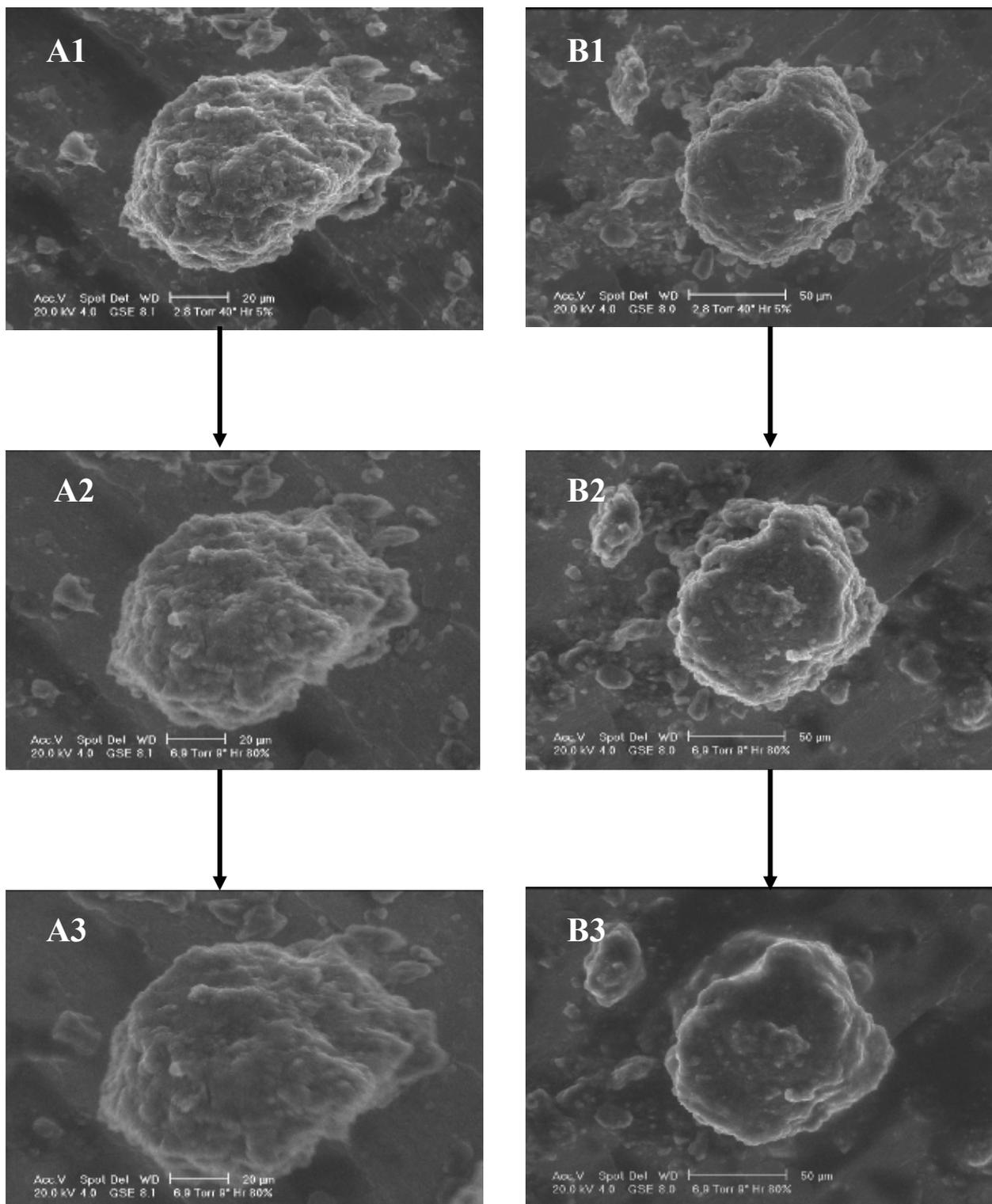


Figure 3II.4 Gonflement de la bentonite MX80. A) MX80-Na, B) MX80-Li. 1) Etat initial ou de référence (Hr = 5%), 2) Etat hydraté avant la sursaturation en eau (Hr = 80%), 3) Début de la sursaturation en eau (Hr = 80%).

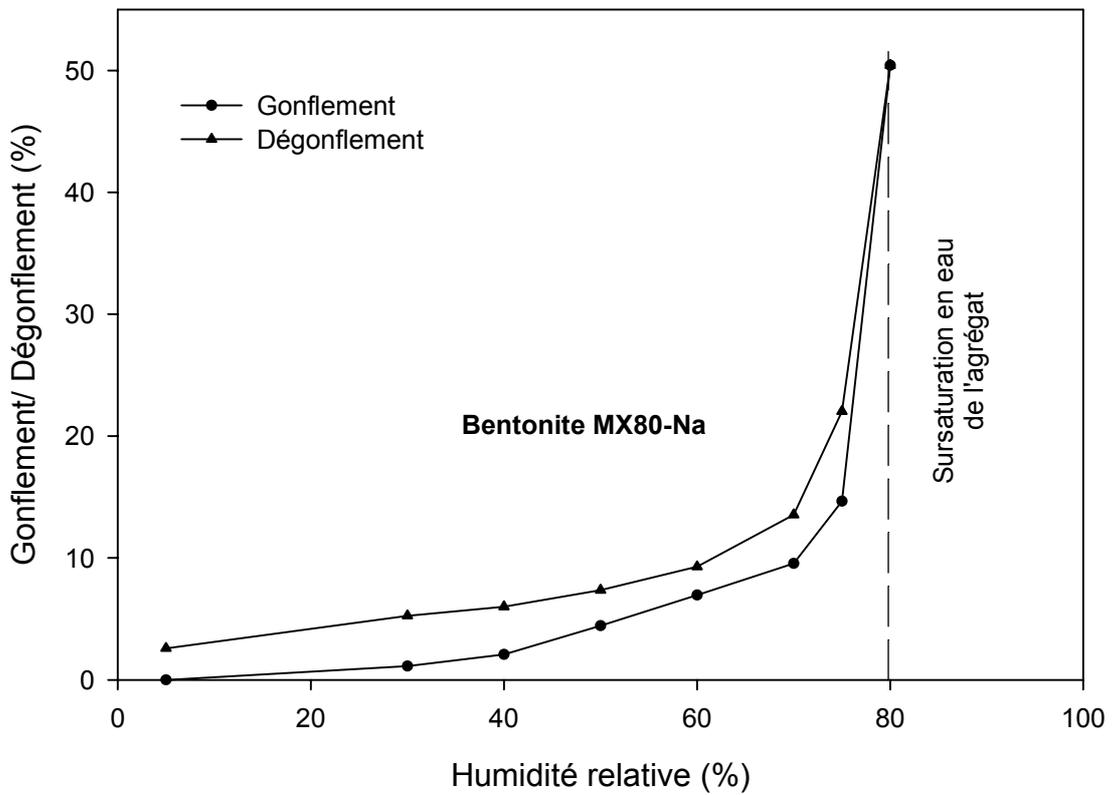
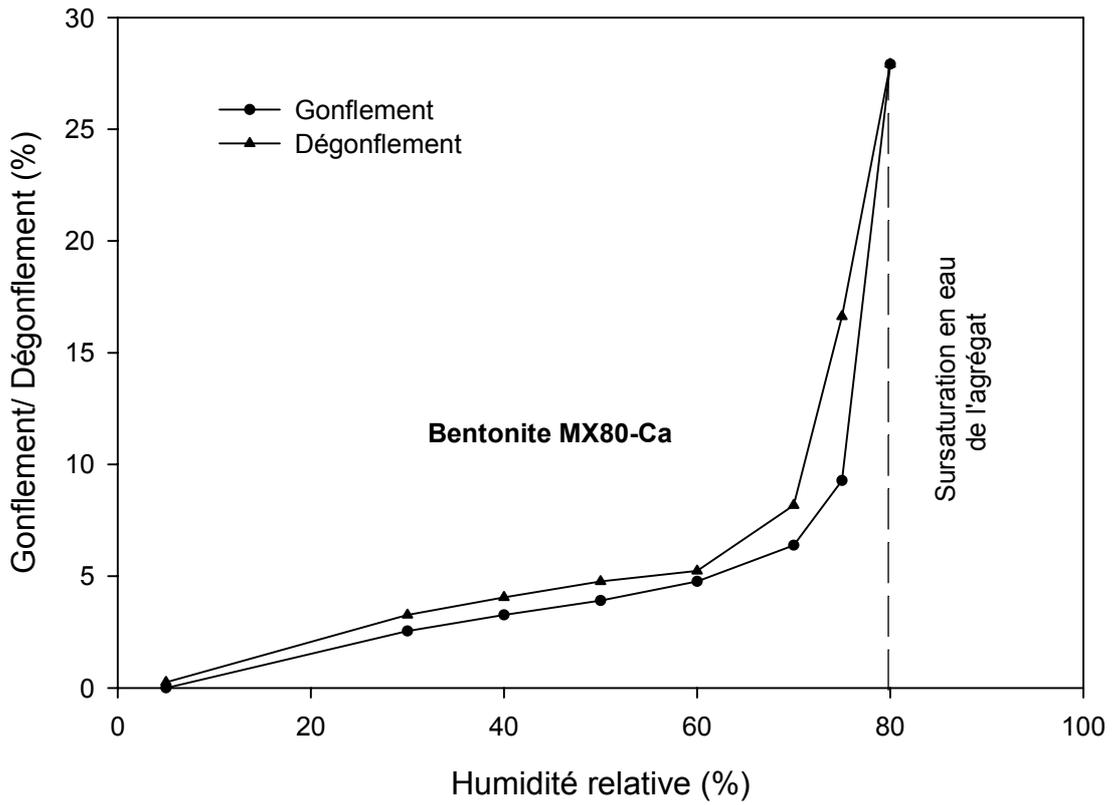


Figure 3II.5 Phénomène d'hystérésis entre le gonflement et le dégonflement. Cas de la bentonite MX80-Ca et MX80-Na (Montes et al, 2002).

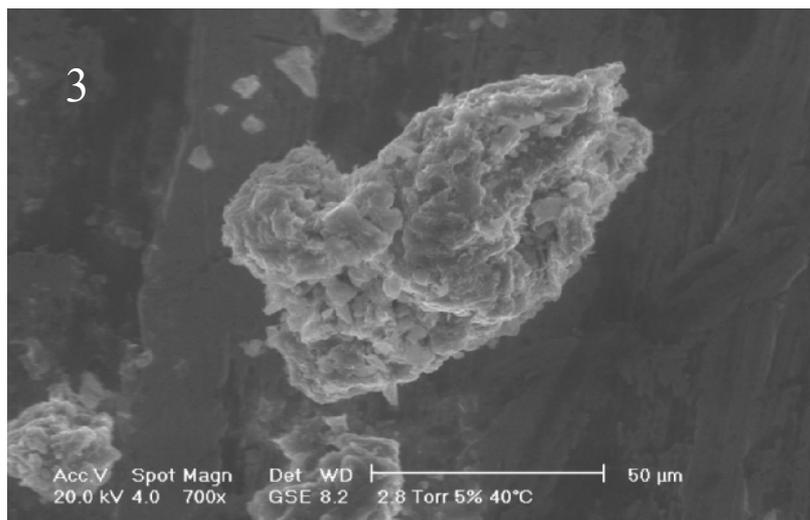
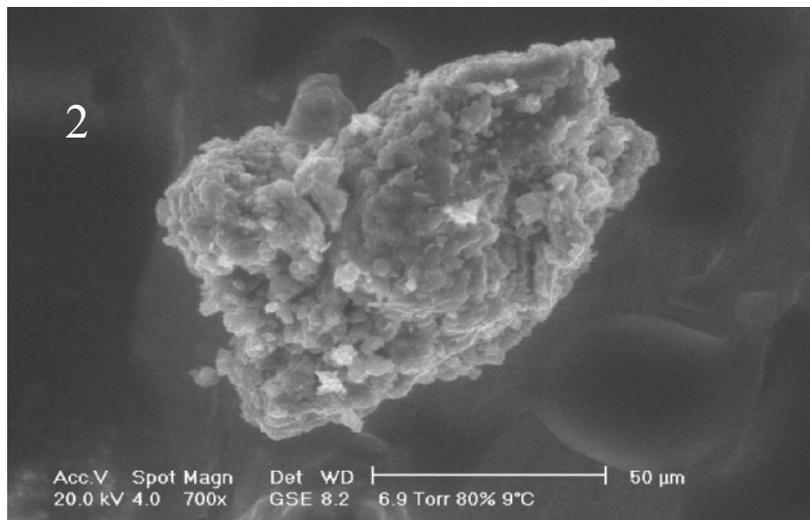
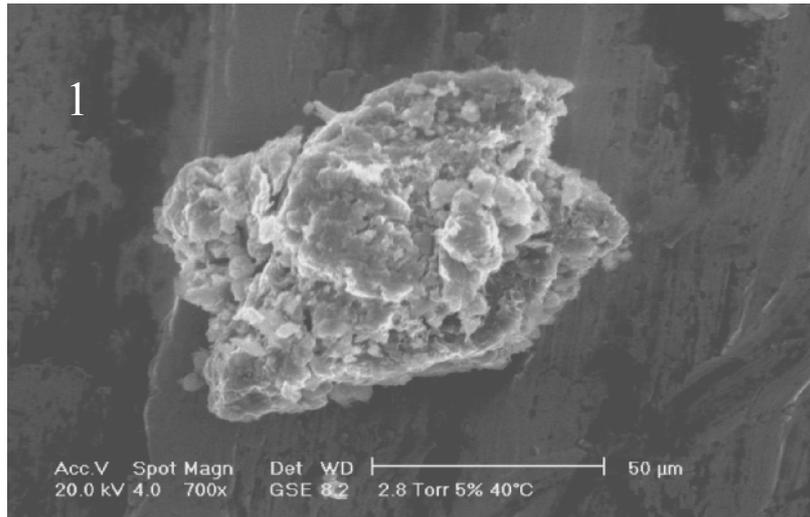


Figure 3II.6 Déformation d'un agrégat après la sursaturation en eau. Cas de la bentonite MX80-Mg. 1) Etat initial sec (Hr = 5%), 2) Début de la sursaturation en eau (Hr = 80%), 3) Après la sursaturation en eau (Hr = 5%).

### 3II.3.2 Cinétique de gonflement jusqu'à la sursaturation en eau

Des expériences préliminaires, on a estimé que la sursaturation en eau d'un agrégat a lieu à 80% d'humidité relative.

Le but de l'expérience cinétique est de suivre l'évolution du gonflement d'un agrégat jusqu'à la sursaturation en eau en fonction du temps. Afin de comparer la vitesse de gonflement et le temps auquel débute la sursaturation en eau les échantillons doivent être dans le même état hydrique et la taille des agrégats doit être équivalente (cette dernière condition est difficile à obtenir dans les essais ESEM).

Si l'ESEM est un outil qui permet de contrôler l'humidité relative entre 0 et 100%, cela ne signifie pas qu'on peut sécher complètement un échantillon *in situ*, surtout dans le cas d'un matériau microporeux. Pour éviter des disparités dans l'état hydrique qui pourraient influencer le potentiel de gonflement, les échantillons ont été séchés à l'étuve (110 °C) durant 24 h et ensuite préservés à 0 % d'humidité relative.

Dans un premier temps, on s'intéressera seulement à l'évolution du gonflement jusqu'à la saturation en eau, en partant du même état hydrique.

Le tableau 3II.1 montre les dimensions (2D) des agrégats étudiés à l'état sec et à l'état hydraté. Ces données ont été estimées par analyse digitale d'images. Ce tableau montre aussi le facteur d'isotropie sur la cinétique de gonflement, lequel a été estimé par régression linéaire entre l'évolution de la largeur et la longueur de l'agrégat à partir de 8 images prises en fonction du temps. Un facteur estimé très proche de 1, indique que la cinétique de gonflement est isotrope. Ceci est le cas pour tous les échantillons étudiés ici (tableau 3II.2); ceci indique que la nature du cation compensateur dans la bentonite MX80 n'influence pas le sens de la déformation à cette échelle. L'effet structurant n'est sans doute pas visible "à l'extérieur" de l'agrégat et dans des conditions de HR trop faibles. Il le serait sans doute dans des expériences avec des cycles d'hydratation/ déshydratation.

	Etat sec			Etat hydraté			r
	Dimensions			Dimensions			
Echantillon	Surface $\mu\text{m}^2$	Largeur $\mu\text{m}$	Longueur $\mu\text{m}$	Surface $\mu\text{m}^2$	Largeur $\mu\text{m}$	Longueur $\mu\text{m}$	
MX80 brute	6434	84	111	9057	99	128	0.9981
MX80-Na	5118	68	111	7551	86	126	0.9995
MX80-Li	7629	89	113	8652	96	116	0.9928
MX80-K	4155	66	93	4811	71	101	0.9883
MX80-Ca	2330	55	61	2556	58	65	0.9925
MX80-Mg	5658	72	109	6581	77	115	0.9986

Tableau 3II.1 Dimensions des agrégats à l'état sec et à l'état hydraté. Bentonite MX brute et échangé. Données estimées par analyse digitale d'images.

La cinétique de gonflement à une humidité relative inférieure à l'humidité critique, suit une évolution exponentielle jusqu'à une limite asymptotique au temps (voir figure 3I.12). Cependant si on considère l'évolution cinétique du gonflement à l'humidité critique, on observe différents comportements (figure 3II.7):

- le premier type observé pour la bentonite MX80 brute, MX80-Na et MX80-Li présente une forte croissance de gonflement en fonction du temps jusqu'à la sursaturation en eau de l'agrégat.

- le deuxième type est plus complexe car il comporte les trois étapes de gonflement décrites dans la première partie de ce chapitre (figure 3I.11); il y a une 1<sup>ère</sup> étape d'adsorption d'eau sans gonflement détectable à l'échelle agrégat, ensuite il a lieu un gonflement qui semble être asymptotique au temps, et enfin il a croissance du gonflement jusqu'à la saturation de l'agrégat. Ceci est observé dans le cas de la bentonite MX80-Mg et MX80-K.

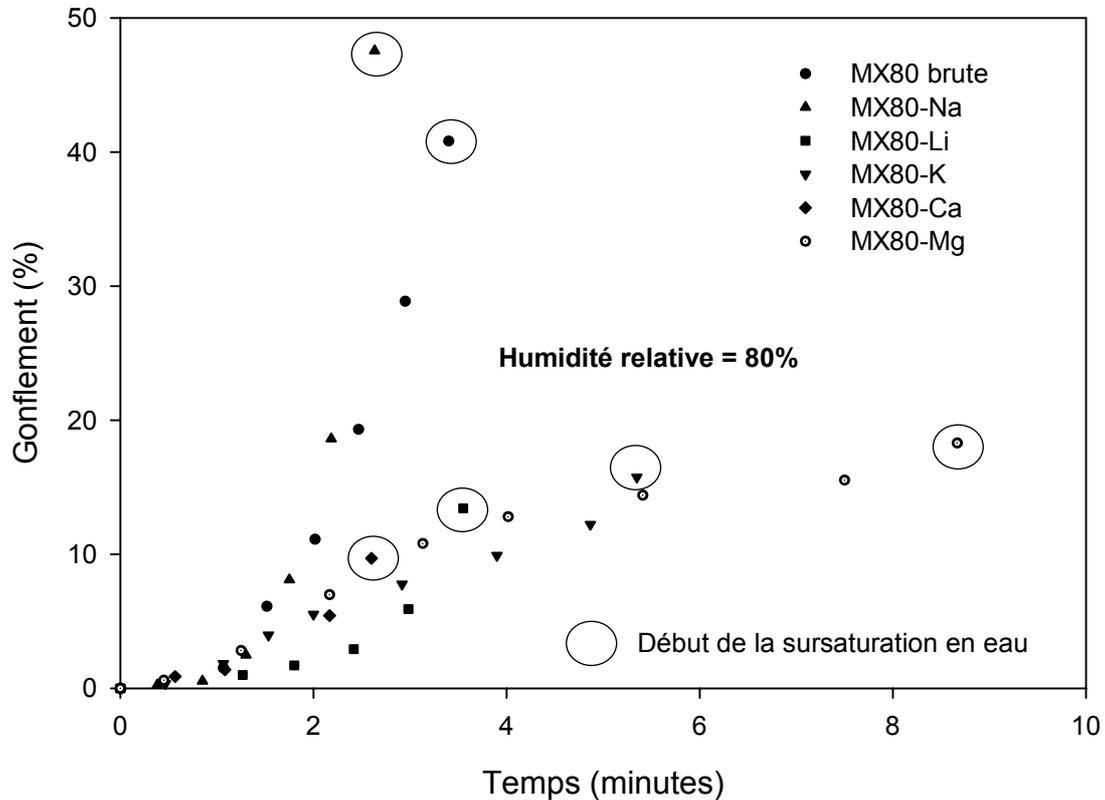


Figure 3II.7 Cinétique de gonflement jusqu'à la sursaturation en eau d'un agrégat de bentonite MX80 brute et échangée. Echantillons pré-séchés à 110 °C pendant 24 h. Essai réalisé à 80% d'humidité relative.

Pour terminer, on peut remarquer ( fig. 3II.8) dans le cas la bentonite MX80 brute, que la cinétique de gonflement à 80% d'humidité relative décrite dans la première partie ne correspond pas à celle qui est illustrée par la figure 3II.7. On considère deux causes :

La première peut être due au séchage à l'étuve (110 °C). Quelques auteurs mentionnent que l'état hydrique initial de l'échantillon influe sur le potentiel et la cinétique de gonflement (Wüst R. A. J and McLane J., 2000, Basma A. A. et al, 1996). En rappelant que les expériences ESEM sont limitées uniquement à la diminution de l'humidité relative (2.5%) pour sécher les échantillons, on considère alors qu'il y a de l'eau piégée dans les agrégats bentoniques qui pourrait influencer sur la cinétique de gonflement.

La deuxième cause peut être due à une erreur systématique « calibrage régulier de la platine de refroidissement (Platine Peltier) ». Ceci n'a pas été considéré dans notre expériences car l'erreur garantie pendant un an par le constructeur est de  $\pm 0.5$  °C, mais il est possible qu'un usage continu altère la précision du système. Ainsi, une petite variation de  $\pm 1$  °C impliquerait la sur et/ou sous estimation de  $\pm 5\%$  d'humidité relative.

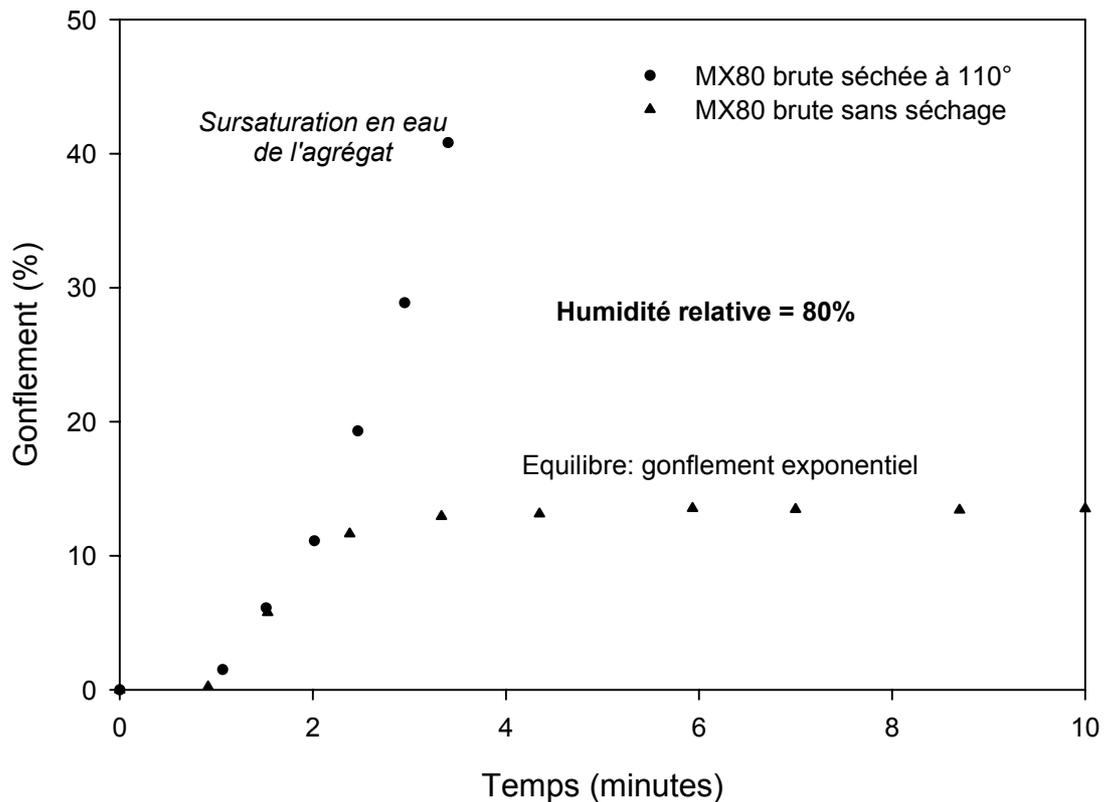


Figure 3II.8 Comparaison de la cinétique de gonflement de la bentonite MX80 brute non séchée avant l'essai cinétique dans l'ESEM et séchée à 110 °C durant 24 h. Essais réalisés à des dates différentes.

### 3II.4 Conclusion

Dans la première partie on a montré que le couplage ESEM-ADI permet de suivre *in situ* la cinétique de gonflement/ dégonflement à l'échelle de l'agrégat. Ici on a montré qu'il nous permet également de suivre l'évolution du gonflement/ dégonflement à l'équilibre en fonction de l'humidité relative. Ceci nous a permis de construire des isothermes de gonflement/ dégonflement et de mettre en évidence l'influence du cation compensateur sur le potentiel de gonflement/dégonflement de la bentonite MX80.

Les points suivants ressortent en particulier:

- La bentonite lithique a un très fort potentiel d'adsorption, mais celui ci n'est pas proportionnel au potentiel de gonflement.
- En revanche, la bentonite sodique a un très fort potentiel d'adsorption d'eau et aussi un très fort potentiel de gonflement.
- La bentonite MX80 échangée avec des cations divalents présente un comportement complexe, puisqu'elle gonfle légèrement plus que la bentonite sodique aux faibles humidités relatives (<50), mais moins aux humidités relatives plus fortes (>50).
- Il y a un phénomène d'hystérésis entre le gonflement et le dégonflement qui peut être dû à un piégeage de l'eau. Ce phénomène peut être aussi dû à la déformation irréversible de l'agrégat après la saturation en eau.
- Enfin, on a estimé par analyse digitale d'images que la cinétique de gonflement de la bentonite brute et échangée évolue de façon isotrope à l'échelle agrégat jusqu'au début de la saturation en eau.

## CHAPITRE IV

### Sorption de vapeur d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée

#### 4.1 Introduction

Dans le chapitre I ont été décrites les principales lois qui régissent la sorption d'eau dans les milieux poreux rigides et déformables. La majeure partie des travaux rapportés dans la littérature traite des matériaux rigides puisque la théorie de la sorption d'eau est plus facile à élaborer pour des modèles où la texture (porosité et/ou rugosité) ne varie pas au cours de la sorption.

La bentonite MX-80 contient en majorité des argiles dites gonflantes qui augmentent donc de volume au cours de la sorption d'eau. Dans ce chapitre nous allons étudier la sorption d'eau de cette bentonite par des méthodes traditionnelles de sorption d'eau (isothermes) afin de renforcer et discuter des hypothèses présentées au chapitre III.

Par ailleurs une étude cinétique de la sorption d'eau de la bentonite MX-80 est présentée.

Deux volets de recherche sont abordés pour étudier la sorption d'eau de la bentonite brute et échangée:

- 1) L'étude cinétique. Le but principal est d'estimer l'évolution de la sorption d'eau en fonction du temps en contrôlant l'humidité relative, le poids de l'échantillon, la température de séchage et la nature de cation compensateur.
- 2) L'étude à l'équilibre. L'intérêt ici est de décrire la sorption en fonction de l'humidité relative et ainsi modéliser les isothermes expérimentales de sorption d'eau qui nous permettront de comparer l'influence de la saturation cationique sur la bentonite MX80 brute.

#### 4.2 Démarche expérimentale

##### 4.2.1 Protocole de saturation cationique de la bentonite MX-80 brute

Le but de cette opération est de faire un échange des cations interfoliaires initiaux (remplissage mixte Na/ Ca ) par un seul type de cation (Na, Ca, Mg, Li ou K) afin de rendre la bentonite MX80 homoionique.

Pour cela, nous avons utilisé 5 types de sels chloriques de même force ionique ( $I=2$ ), chaque sel contenant l'un des cations choisis pour l'échange (NaCl, LiCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, et CaCl<sub>2</sub>). La méthode utilisée comprend les étapes suivantes :

- 1) Agitation mécanique à température contrôlée (60 °C) d'une suspension d'agile (20 g) dans 1 litre de solution saline 1N durant une heure.
- 2) Centrifugation pendant 15 minutes à 13000 tr/min (dans les pots de 250 ml)
- 3) Le culot de centrifugation est remis en suspension avec la solution saline choisie et agitée pendant une heure. Cette opération est répétée trois fois.

- 4) L'échantillon est ensuite récupéré dans l'eau distillée (1 litre) et agité mécaniquement pendant 15 minutes. Puis, il est séparé par centrifugation (mêmes conditions opératoires). Cette opération est répétée au moins 3 fois et autant de fois qu'il est nécessaire pour faire disparaître les chlorures (test au nitrate d'argent négatif).
- 5) Séchage de l'échantillon (60 °C) à l'étuve pendant 48 h et broyage au broyeur vibreur durant 2 minutes.

Cette méthode a été reprise de quelques publications (Seung Yeop Lee et Soo Jin Kim, 2002; Giora Rytwo, 1996 ; Touret, 1988 ; Hofmann et Klemen, 1950 ; Sauzeat et al., 2001). Le principale avantage de cette méthode est sans doute la facilité de mise en oeuvre. Par contre, la dernière étape (5) modifie la texture originale par l'agrégation des particules durant l'échange cationique.

#### 4.2.2 Dispositif de sorption isotherme

##### a) Description générale

Le principe des mesures consiste à amener des échantillons initialement secs (en sorption) ou saturés (en désorption) à l'état d'équilibre avec des atmosphères régulées en température et en humidité relative.

L'appareillage expérimental se compose d'un système de régulation de température (chambre climatique, fixée ici à 23 °C), d'enceintes avec différentes solutions salines (sursaturées) et d'une balance analytique (précision 0.0001 g).

Les essais ont été effectués ici à la pression atmosphérique, alors qu'ils sont généralement réalisés sous vide selon les procédures normalisées. L'avantage est de se rapprocher de la réalité puisque le but est d'étudier l'effet de la sorption/ désorption d'eau en conditions atmosphériques.

##### b) Echantillonnage

#### **Etude Cinétique.**

La quantité d'échantillon à traiter à chaque expérience a été fixée à 1g afin de réduire le temps d'expérience puisque la vitesse de sorption dépend de la masse. Cependant, nous avons par ailleurs étudié l'effet de la masse de l'échantillon (1g, 2g, 3g, 4g et 5g ) sur la vitesse d'adsorption à une humidité relative fixée. L'étude cinétique s'est également portée sur l'effet du séchage initial de l'échantillon aux températures de 110, 150, 250 et 500 °C. Finalement, nous avons étudié l'effet du cation compensateur (Ca, Mg, K, Na et Li).

Au total 21 échantillons ont été préparés pour effectuer les différentes expériences cinétiques de sorption décrites ci-dessus.

#### **Courbes d'adsorption/ désorption.**

Dans ces expériences nous avons choisi de fixer la masse à 0.5 g pour obtenir les courbes expérimentales d'adsorption/ désorption, on a soumis chaque échantillon homoionique à des humidités relatives croissantes (en sorption) et décroissantes (en désorption) en veillant à ce que l'équilibre soit atteint avant chaque changement de HR (voir mode opératoire). Au total on a obtenu les isothermes de sorption/ désorption de 6 échantillons (MX80 brute, MX80-Na, MX80-Ca, MX80-K, MX80-Li, MX80-Mg).

### c) Régulation de l'humidité relative

Des solutions sursaturées en divers sels (rapportées à la Norme NF X 15-014) sont utilisées pour maintenir constantes les humidités relatives dans les enceintes. Elles présentent deux avantages principaux: une très faible sensibilité à la température (Norme NF X 15-014) et une grande facilité d'emploi. Elles ne nécessitent aucune mesure de concentration car l'humidité relative ne varie pas avec la quantité d'eau contenue dans la solution, tant que celle-ci est effectivement saturée.

Les 7 sels utilisés permettent de couvrir, de façon discontinue une gamme de valeurs de HR « de 11 à 95% » (voir tableau 4.1).

Les enceintes utilisées pour les essais d'adsorption/ désorption sont imperméables et de faible volume (diamètre = 15 cm, hauteur = 12cm), afin que l'échantillon soit proche de la solution, tout en évitant le contact entre les deux (figure 4.1). On espère ainsi que l'équilibre hygrothermique est rapidement et uniformément atteint. De plus, le volume d'air est réduit et oppose une faible résistance à l'échange de vapeur entre l'échantillon et la solution.

Solution saline « Sursaturée »	Activité de l'eau $a_w$	Solution saline « Sursaturée »	Activité de l'eau $a_w$
LiCl	0.11	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.62
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.29	NaCl	0.75
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	0.42	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	0.87
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.55	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.95

Tableau 4.1 Solutions salines sursaturées utilisées pour contrôler l'humidité relative constante « à 23 °C ». Essais de sorption d'eau.

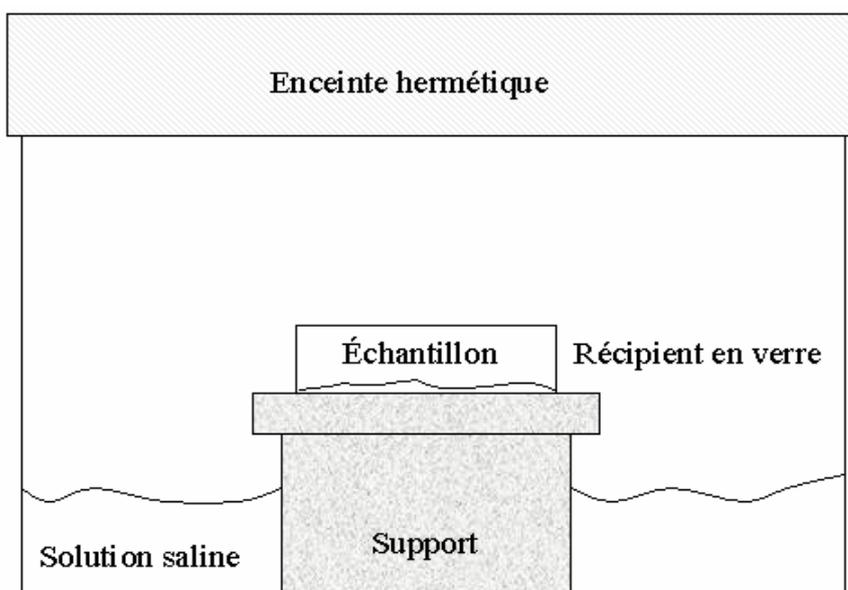


Figure 4.1 Vue de profil d'une enceinte pour essai de sorption d'eau

### c) Mode opératoire

L'évolution de la teneur en eau des échantillons est mesurée par pesées, avec une balance de précision (0.0001 g).

La première étape dans toutes les expériences est le séchage des échantillons. Celui-ci a été réalisé à 110 °C pour 18 échantillons; trois autres échantillons ont été séchés à 250, 350 et 500 °C respectivement.

Les dispositifs avec pesée *in situ* sont techniquement difficiles à réaliser. La méthode employée ici impose de sortir régulièrement les enceintes de la chambre climatique pour les ouvrir et peser l'échantillon. Chaque pesée provoque une faible perturbation de la régulation de l'état hygrothermique de l'échantillon, mais diverses précautions permettent de la limiter :

- La balance est placée dans la même pièce et à proximité immédiate de la chambre climatique. De plus, la température de la pièce est similaire à celle de la chambre climatique.
- L'échantillon est posé dans un récipient en verre, matière non adsorbante et qui permet une manipulation facile lors de la pesée. Ce récipient est manipulé avec des gants en latex pour éviter le risque de contamination par des sécrétions sébacées.
- La pesée se réalise le plus vite possible

Le rythme des pesées est défini en fonction du type de recherche. En ce qui concerne, les expériences de cinétique nous avons adopté comme rythme: 3 pesées le premier jour, 2 le deuxième et un les jours suivants jusqu'à atteindre l'équilibre, c'est à dire, jusqu'à que la masse de l'échantillon reste constante. Pour les courbes d'adsorption/ désorption, on a adopté un rythme d'une pesée par jour jusqu'à l'équilibre.

## 4.3 Résultats

### 4.3.1 Etude cinétique

#### a) Données expérimentales

L'évolution cinétique de la teneur en eau est déterminée à partir des masses à l'état sec ( $m_s$ ) et à un instant de temps ( $m_t$ ) :

$$W = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad (65)$$

la teneur en eau peut être alors exprimée comme des grammes d'eau adsorbée dans des grammes d'argile sèche. A partir de maintenant on utilise sans distinction teneur en eau ou quantité d'eau adsorbée.

#### b) Précision des mesures

Elle est conditionnée essentiellement par la qualité des appareils utilisés (balance et système de régulation thermique) et aussi par le soin apporté aux manipulations (pesées).

En ce qui concerne les pesées, l'erreur absolue sur la teneur en eau peut être estimée par l'expression :

$$\Delta W = \frac{\Delta m}{m_s} (2 + W) \quad (66)$$

avec  $\Delta m$  précision des pesées (0.0001 g).

Il est clair qu'il y a d'autres sources d'erreur sur les mesures qui n'ont pas été estimées ici. Ce sont par exemple les fluctuations éventuelles de température dans une enceinte de sorption. Ceci n'affecte pas la valeur de l'humidité relative à la surface de la solution mais peut se répercuter sur celle qui règne au voisinage de l'échantillon. En utilisant la loi de Fick à l'équilibre, on a estimé qu'un gradient de température  $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$  à une humidité relative proche à 1 produit un erreur absolue sur l'humidité de 0.5 % (Merouani, 1987).

Parmi les autres causes d'erreurs ou de dispersion expérimentale, citons essentiellement :

- la perturbation de la régulation hygrothermique, provoquée par l'ouverture des enceintes lors des pesées ;
- la désaturation éventuelle des solutions, au début de la désorption; elle est évitée en sursaturant largement les solutions et ;
- Les réactions éventuelles au cours de la sorption d'eau

Il est difficile d'évaluer l'impact de ces erreurs mais les citer, permet d'apprécier qualitativement la précision des résultats des mesures.

### c) Lissage des courbes

La loi cinétique générale qui peut régir l'adsorption d'eau est déterminée par :

$$\frac{dW}{dt} = k_a (W_M - W)^n \quad (67)$$

Cette loi suppose une quantité maximale d'eau adsorbée asymptotique au temps; le facteur  $n$  représente l'ordre de la cinétique. On s'est aperçu qu'avec  $n = 2$ , l'ajustement des données expérimentales est satisfaisant, autrement dit, le facteur de régression non-linéaire est très proche de 1.

La solution de cette équation différentielle avec  $n=2$  donne comme résultat un modèle hyperbolique de la forme :

$$W = \frac{W_M t}{\frac{1}{k_a W_M} + t} \quad (68)$$

avec  $W$  quantité d'eau adsorbée à un instant  $t$ ,  $W_M$  quantité d'eau adsorbée maximale et  $k_a$ , coefficient cinétique d'adsorption. Afin de faciliter l'ajustement des données expérimentales, on définit une nouvelle constante  $b = 1/k_a W_M$ . Physiquement cette constante représente le temps de demi-adsorption. C'est à dire le temps pour lequel on a atteint 50 % de l'adsorption maximale.

Si maintenant on considère la cinétique de désorption d'eau, il est logique de supposer qu'elle évoluera en sens contraire de l'adsorption. La loi cinétique qui peut régir la désorption d'eau est exprimée par :

$$\frac{dW}{dt} = -k_d W^n \quad (69)$$

Pour résoudre cette équation différentielle on a aussi considéré une loi cinétique de deuxième ordre ( $n=2$ ). La cinétique de désorption d'eau est alors ajustée par un modèle de décroissance hyperbolique de la forme :

$$W = \frac{W_M}{1 + k_d W_M t} \quad (70)$$

avec  $W_M$  quantité d'eau adsorbée maximum et  $k_d$  coefficient cinétique de désorption. Afin de faciliter l'ajustement des données expérimentales et l'interprétation des résultats estimés, on définit une nouvelle constante  $d = 1/k_d W_M$ , l'équation finale d'ajustement est alors :

$$W = \frac{W_M d}{d + t} \quad (71)$$

où  $d$  représente maintenant le temps de demi- désorption.

#### d) Analyse et discussion de résultats

La figure 4.2 montre que l'évolution de l'erreur absolue reste relativement faible au cours de l'adsorption et/ou la désorption malgré la quantité d'échantillon utilisée (1g). Cependant l'erreur est plus significative à des humidités relatives faibles.

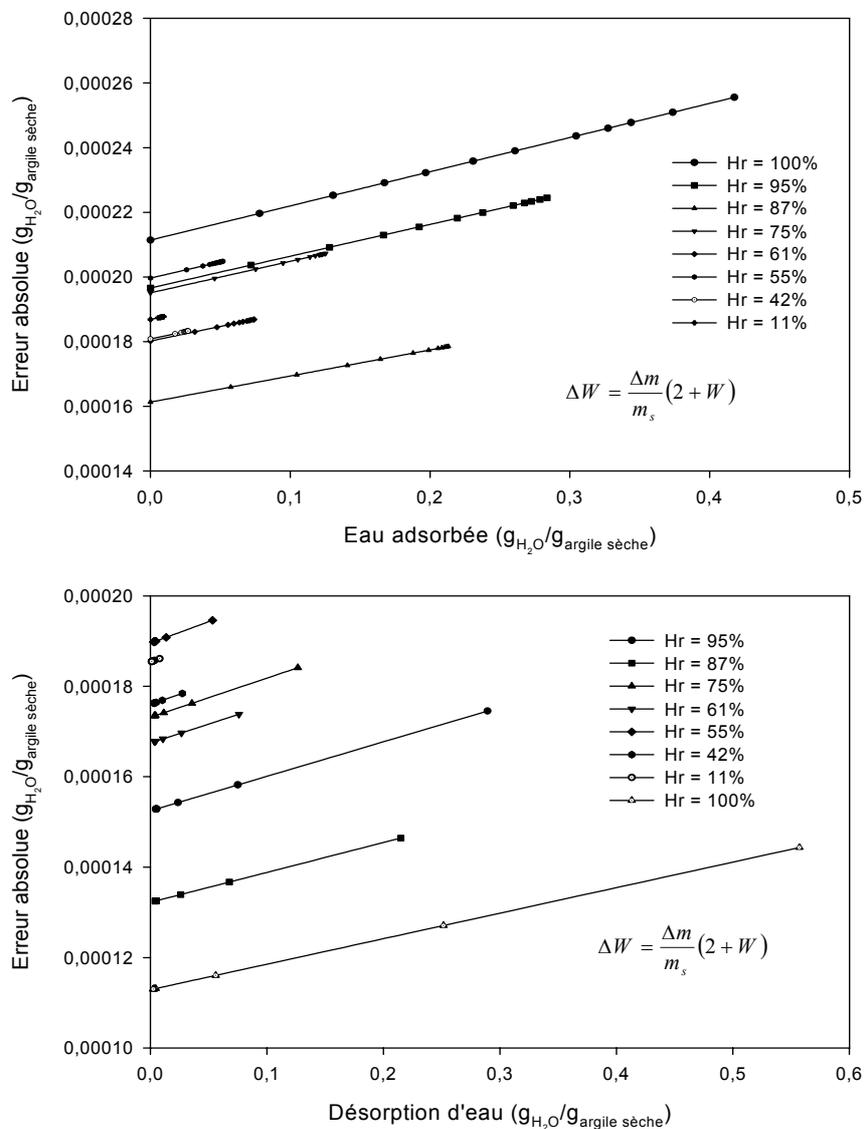


Figure 4.2 Erreur absolue sur la sorption d'eau. Etude cinétique.

Les données expérimentales montrent que la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute dépend directement de l'humidité relative. Par conséquent la quantité d'eau adsorbée est plus importante lorsqu'il augmente l'humidité relative (voir figure 4.3). Par contre la cinétique de désorption d'eau ne semble pas être dépendante de l'humidité relative, c'est à dire que la vitesse de désorption d'eau est toujours extrêmement rapide à n'importe quelle humidité relative (voir figure 4.4).

En ce qui concerne l'ajustement des données expérimentales on peut observer sur les figures 4.3 et 4.4 ainsi que dans les tableaux 4.2 et 4.3, que les modèles cinétiques de deuxième ordre proposés ici ont une excellente corrélation avec les données expérimentales d'adsorption et de désorption respectivement avec un coefficient de corrélation  $R_c$  très proche de 1. Il est alors intéressant de discuter de la signification des paramètres estimés.

Paramètres estimés			Coefficient de corrélation
Humidité (%)	$W_M$ (g <sub>eau</sub> /g <sub>argile sèche</sub> )	$b = 1/k_a W_M$ (heures)	$R_c$
≅ 100	0.3913±0.0165	12.0390±2.156	0.9817
95	0.2842±0.0029	5.4057±0.2931	0.9982
87	0.2199±0.0012	4.2634±0.1315	0.9989
75	0.1266±0.0004	2.6597±0.0535	0.9997
61	0.0725±0.0007	2.2021±0.1549	0.9973
55	0.0509±0.0003	1.5321±0.0791	0.9987
42	0.0266±0.0001	0.8143±0.0467	0.9989
11	0.0085±0.0003	1.1435±0.3526	0.9624

Tableau 4.2 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de l'humidité relative. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute. Modèle hyperbolique.

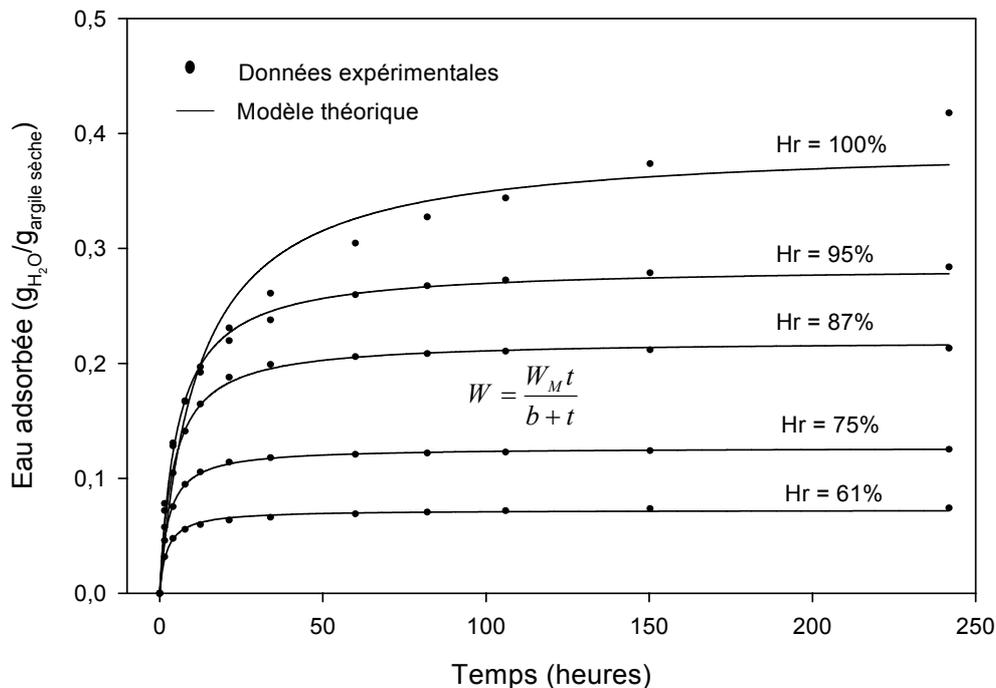


Figure 4.3 Données expérimentales et courbes de lissage. Cinétique d'adsorption d'eau à différents humidités relatives. Modèle hyperbolique.

Humidité (%)	Paramètres estimés		Coefficient de corrélation
	$W_M$ (g <sub>eau</sub> /g <sub>argile sèche</sub> )	$d = 1/k_d W_M$ (heures)	$R_c$
95 à 0	0.2896±0.0049	0.7228±0.0595	0.9989
87 à 0	0.2153±0.0036	0.9619±0.0676	0.9989
75 à 0	0.1267±0.0025	0.8229±0.0753	0.9985
61 à 0	0.0761±0.0020	1.1827±0.1232	0.9972
55 à 0	0.0533±0.0022	0.7849±0.1522	0.9930
42 à 0	0.0272±0.0021	1.5000±0.4318	0.9733
11 à 0	0.0077±0.0008	3.4000±1.7000	0.9455

Tableau 4.3 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de l'humidité relative. Désorption d'eau de la bentonite MX80 brute. Modèle de décroissance hyperbolique.

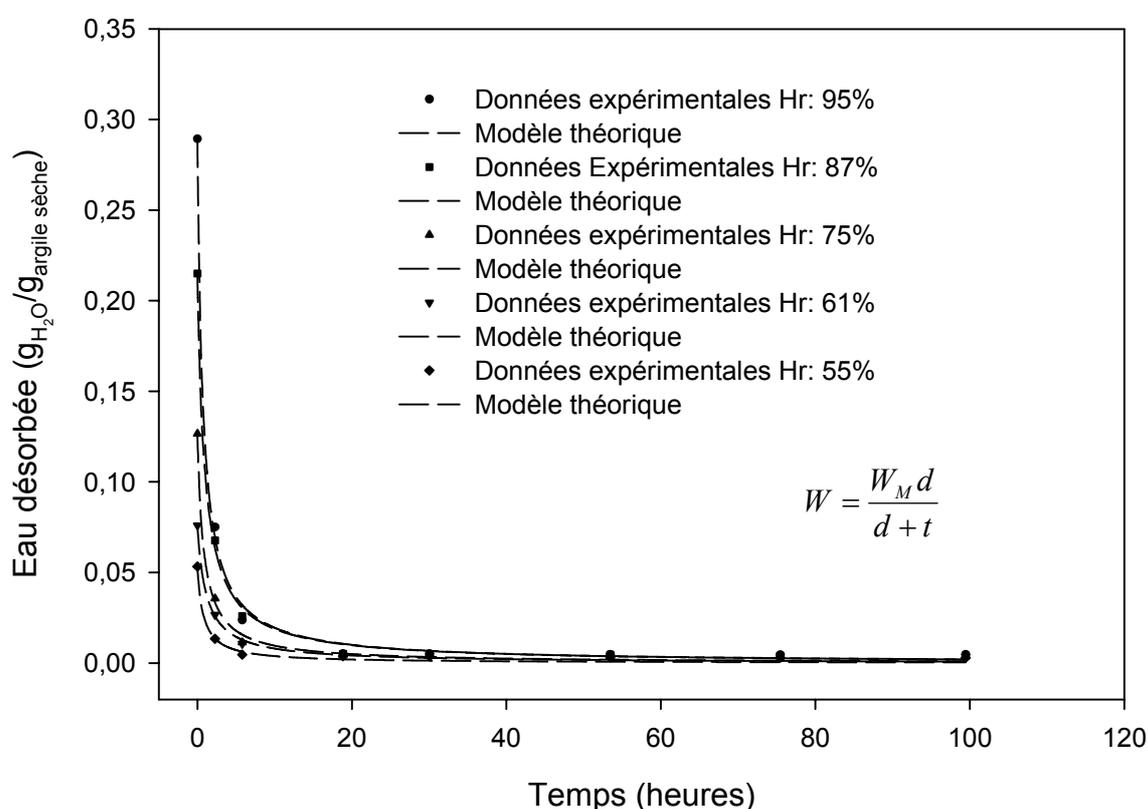


Figure 4.4 Données expérimentales et courbes de lissage. Cinétique de désorption d'eau à différents humidités relatives. Modèle de décroissance hyperbolique.

La quantité maximale d'eau adsorbée est un paramètre d'ajustement commun dans les deux modèles employés, les tableaux 4.2 et 4.3 montrent que les valeurs estimées sont très similaires ce qui est aussi un indice de la bonne corrélation avec les données expérimentales.

Concernant le coefficient de demi-adsorption «  $b$  » on s'est aperçu qu'il dépend linéairement de l'humidité relative « humidités intermédiaires » (voir fig. 4.5). Ceci veut dire simplement que plus forte est l'humidité relative, plus importante est la teneur en eau et par conséquent plus long est le temps nécessaire pour atteindre 50 % de l'adsorption d'eau maximale. Il faut mentionner que le coefficient de gonflement  $1/k$  estimé au chapitre III suit la même loi de dépendance avec l'humidité relative. Il serait alors logique de penser que le gonflement est proportionnel à la quantité d'eau adsorbée.

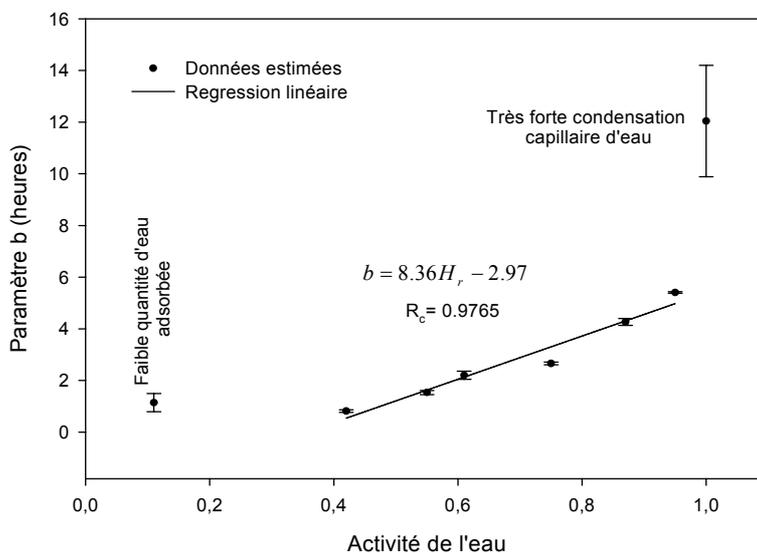


Figure 4.5 Corrélation entre le temps de demi-adsorption «  $b$  » et l'humidité relative

Dans les argiles gonflantes le paramètre «  $b$  » dépend aussi de la quantité d'échantillon utilisée, du cation compensateur et peut être aussi de la température de séchage.

La figure 4.6 et le tableau 4.4 montrent que la vitesse d'adsorption d'eau dépend directement de la masse de l'échantillon. Le modèle hyperbolique d'ajustement montre que la quantité d'eau adsorbée maximale «  $W_M$  » est indépendante de la masse de l'échantillon. En revanche, le paramètre «  $b$  » lequel est directement lié à la vitesse d'adsorption, augmente linéairement en fonction de la masse de l'échantillon (voir figure 4.6).

Masse (g)	Paramètres estimés		Coefficient de corrélation
	$W_M$ (g <sub>eau</sub> /g <sub>argile sèche</sub> )	$b = 1/k_a W_M$ (heures)	$R_c$
1.0423	0.2130±0.0006	3.9570±0.0730	0.9997
1.9554	0.2180±0.0008	8.2752±0.1718	0.9998
2.8510	0.2215±0.0009	10.2427±0.2119	0.9997
3.7783	0.2269±0.0011	12.7009±0.2832	0.9996
4.6906	0.2215±0.0010	16.3826±0.3173	0.9997

Tableau 4.4 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de la masse de l'échantillon. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute (Hr : 81%). Modèle hyperbolique.

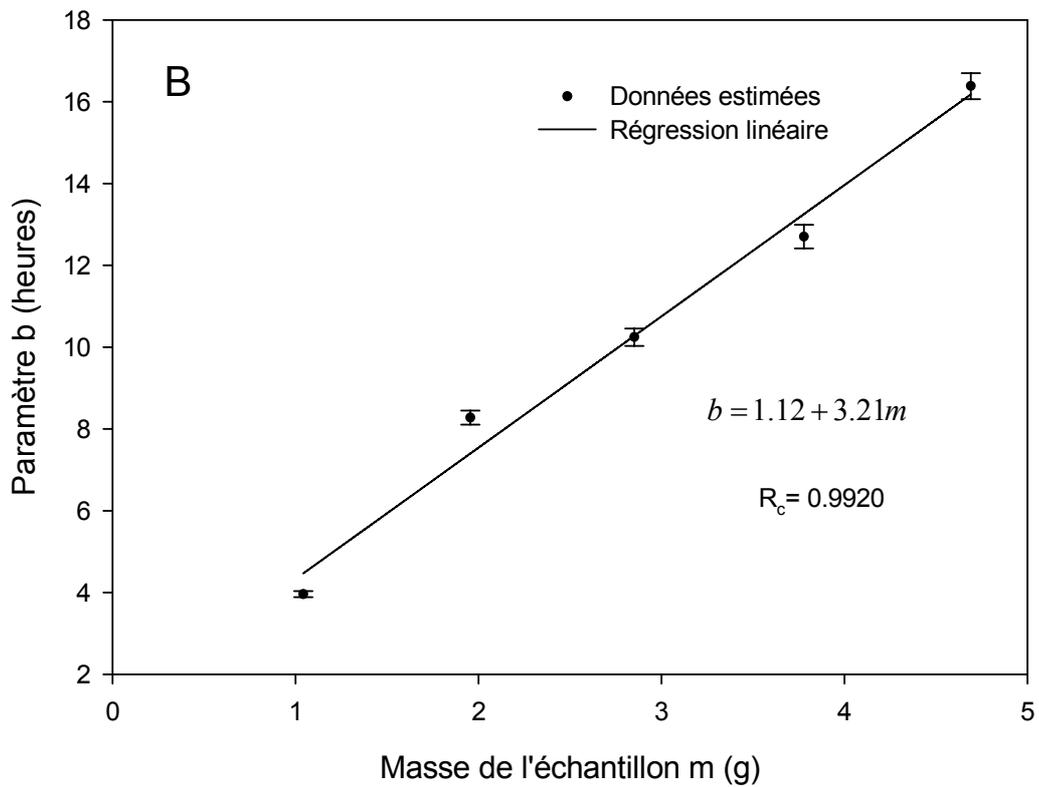
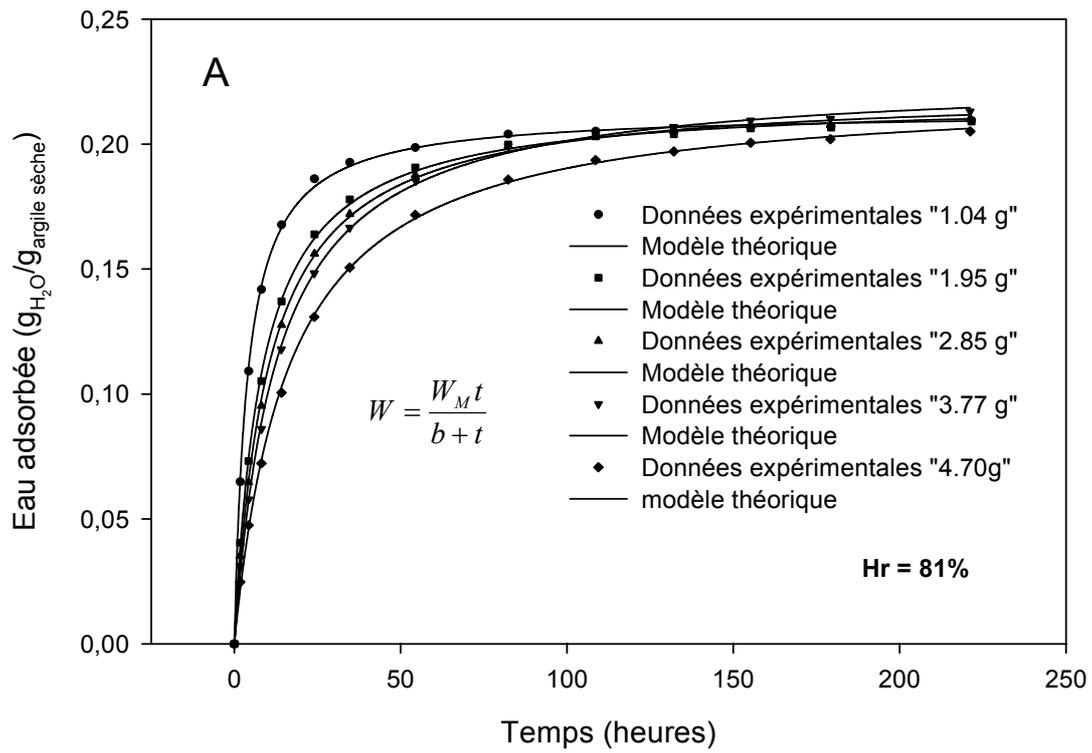


Figure 4.6 A) Données expérimentales et courbes de lissage. Influence de la masse d'échantillon sur la cinétique d'adsorption d'eau. Modèle hyperbolique. B) Corrélation du paramètre « b » avec la masse de l'échantillon.

L'échange cationique est un processus fréquent dans le milieu naturel. Celui est favorisé par les circulations de fluides. Cet échange des cations au niveau de la surface modifie les propriétés physico-chimiques du milieu. Dans les argiles gonflantes (smectites) l'échange cationique a lieu sur les surfaces externes mais aussi au niveau interfoliaire ce qui modifie le potentiel de sorption d'eau ainsi que le potentiel de gonflement (voir chapitre III). Le tableau 4.5 et la figure 4.7 montrent l'influence du cation compensateur sur la cinétique et le potentiel d'adsorption d'eau de la bentonite MX80. D'un côté on observe que la quantité d'eau adsorbée est plus forte si les cations compensateurs sont de petite taille et monovalents (Li et Na). Par contre, si la taille du cations est grande la quantité d'eau adsorbée est réduite (K). En ce qui concerne la cinétique, on peut dire que plus forte est la quantité d'eau adsorbée, plus lente est la vitesse, c'est à dire qu'il faut plus de temps pour atteindre la demi- adsorption (voir tableau 4.5).

En ce qui concerne la quantité d'eau adsorbée à une humidité donnée, la bentonite MX80 échangée avec des cations divalents (Ca, Mg) a un comportement intermédiaire entre celui de la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille (Li et Na) et celui de la bentonite échangée avec le potassium (K).

Concernant la cinétique, la bentonite MX80 échangée avec des cations divalents (Ca, Mg) atteint plus rapidement l'équilibre que la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille (Li, Na), puisque le temps de demi- adsorption «  $b$  » est plus faible (voir tableau 4.5).

Echantillon	Paramètres estimés		Coefficient de corrélation
	$W_M$ (g <sub>eau</sub> /g <sub>argile sèche</sub> )	$b = 1/k_a W_M$ (heures)	$R_c$
MX80 brute	0.2824±0.0032	5.2899±0.2970	0.9983
MX80-Na	0.3706±0.0068	6.2735±0.8414	0.9962
MX80-Li	0.3517±0.0099	7.3040±1.2901	0.9935
MX80-Ca	0.2501±0.0028	1.7653±0.1468	0.9973
MX80-Mg	0.2625±0.0026	2.0943±0.1993	0.9980
MX80-K	0.1825±0.0019	2.6625±0.1804	0.9980

Tableau 4.5 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence du cation compensateur. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée (Hr : 95%). Modèle hyperbolique.

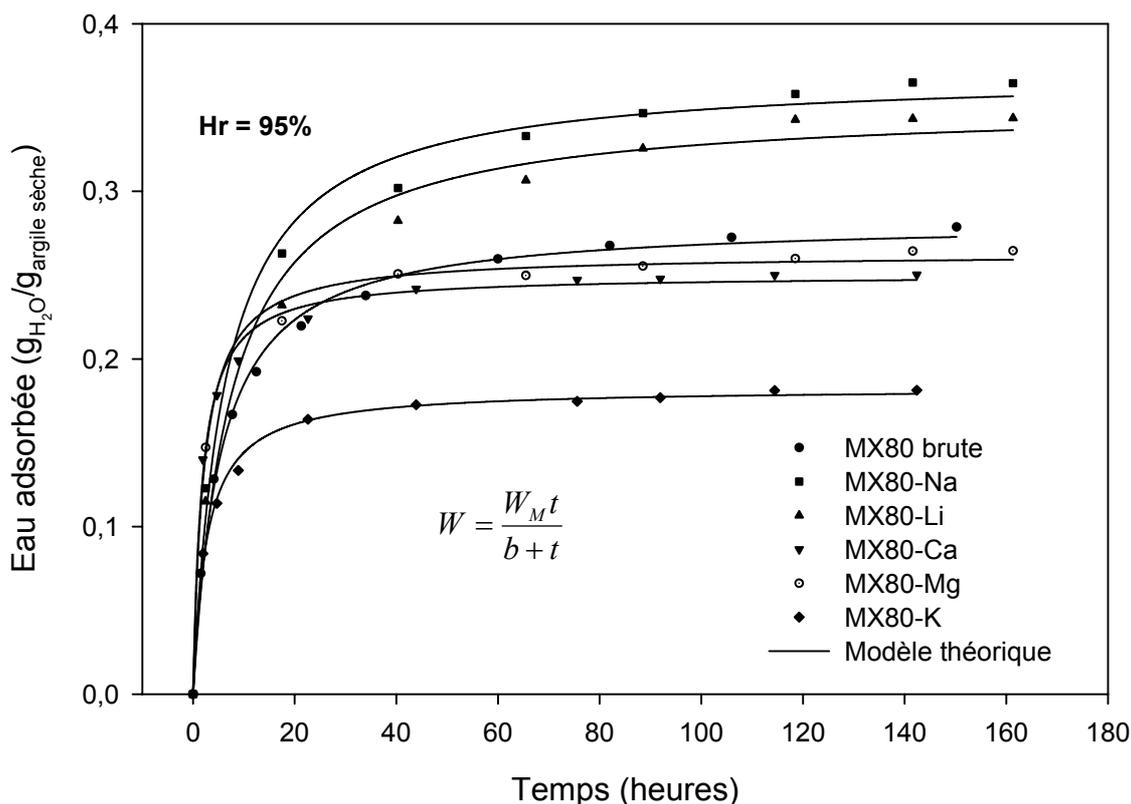


Figure 4.7 Données expérimentales et courbes de lissage. Influence de cation compensateur sur la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80(Hr : 95%). Modèle hyperbolique.

La température de séchage ne joue pas un rôle important sur la cinétique et la quantité d'eau adsorbée de la bentonite MX80 sauf si elle est excessivement élevée. La figure 4.8 montre qu'une température de séchage comprise entre 110 et 250 °C n'a quasiment pas d'effet sur la quantité d'eau adsorbée. Par contre une température élevée de 500 °C modifie complètement le potentiel d'adsorption d'eau (diminution) et en conséquence sa cinétique. A partir du modèle d'ajustement on a estimé que le potentiel est réduit d'environ 20% et que la vitesse d'adsorption est environ deux fois plus lente (voir tableau 4.6).

Température (°C)	Paramètres estimés		Coefficient de corrélation
	$W_M$ (g <sub>eau</sub> /g <sub>argile sèche</sub> )	$b = 1/k_a W_M$ (heures)	R
110	0.2066±0.0009	3.0424±0.1047	0.9995
150	0.2089±0.0009	3.2077±0.1062	0.9996
250	0.2069±0.0008	3.7179±0.1211	0.9996
500	0.1694±0.0008	6.3822±0.2134	0.9997

Tableau 4.6 Paramètres cinétiques d'ajustement. Influence de la température de séchage. Adsorption d'eau de la bentonite MX80 (Hr : 81%). Modèle hyperbolique.

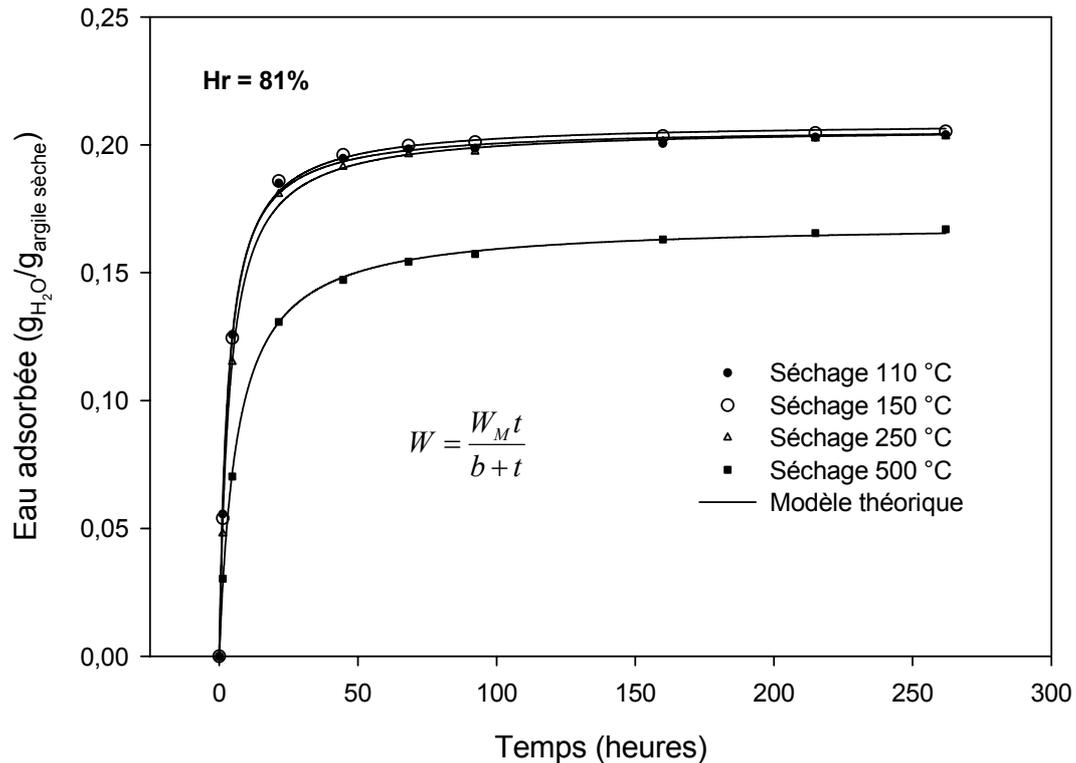


Figure 4.8 Données expérimentales et courbes de lissage. Influence de la température de séchage sur la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute (Hr : 81%). Modèle hyperbolique.

Le paramètre de demi- désorption «  $d$  » ne semble pas être dépendant de l'humidité relative. Ceci signifie que le temps de demi- désorption est plus ou moins invariable aux différentes humidités relatives (voir figure 4.9). Au chapitre III on a également observé que le coefficient cinétique de dégonflement ne dépendait pas de l'humidité relative. Ceci réaffirme indirectement la proportionnalité entre le gonflement/dégonflement et l'adsorption/ désorption d'eau.

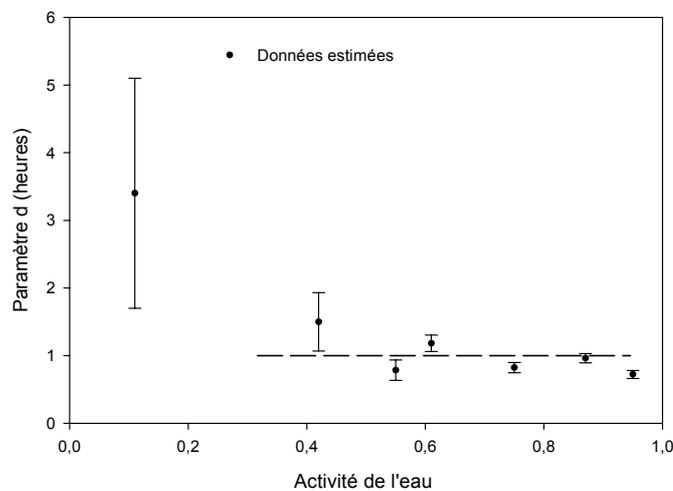


Figure 4.9 Corrélation entre le paramètre «  $d$  » et l'humidité relative. Bentonite MX80 brute.

Finalement, on montre graphiquement que la vitesse de désorption d'eau de la bentonite MX80 est largement plus forte que la vitesse d'adsorption à n'importe quelle humidité relative (voir figure 4.10). Pour faire cette comparaison on a inversé la courbe de désorption en utilisant l'expression :

$$W = W_M - \frac{W_M d}{d + t} \quad (72)$$

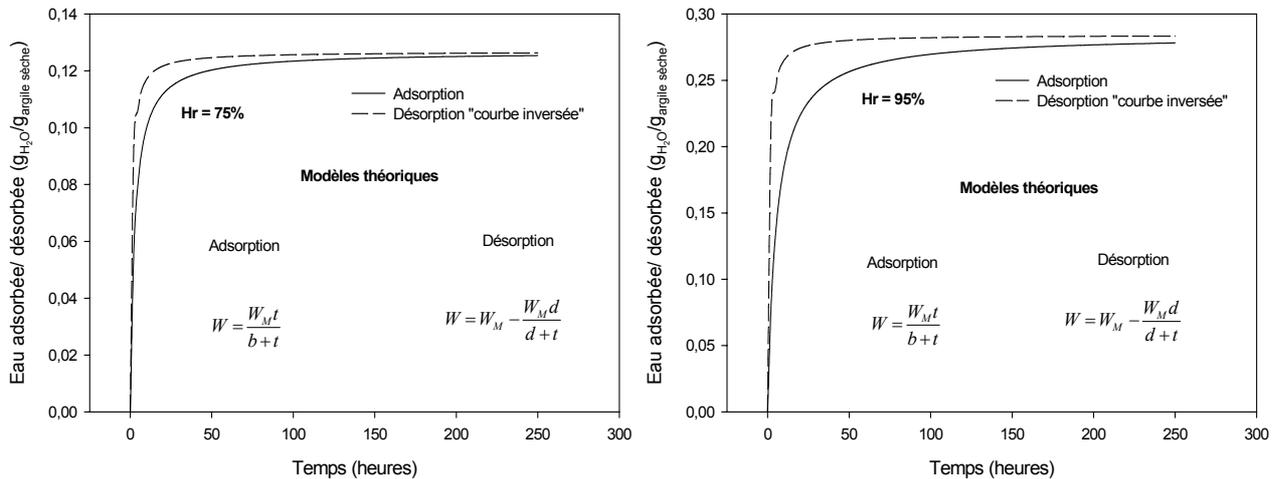


Figure 4.10 Comparaison de courbes théoriques d'adsorption d'eau contre la désorption d'eau (courbe inversée). Exemple à 95 et 75 % d'humidité relative.

### 4.3.1 Etude à l'équilibre

#### a) Introduction

La dessiccation à partir de matériaux microporeux (zéolites, bentonites, etc) présente un énorme intérêt pour beaucoup d'applications industrielles et commerciales où il faut maintenir une humidité faible. Pour cela l'étude en laboratoire de la sorption d'eau par des matériaux microporeux devient primordiale.

Le but principal de cette étude est d'estimer à partir des isothermes de sorption d'eau quelle est l'influence de la saturation cationique sur la bentonite MX80 brute. Enfin on se propose de corréler le gonflement estimé par ESEM-ADI et l'adsorption d'eau (sorption isotherme).

#### a) Données expérimentales

Les données expérimentales obtenues sont le résultat des pesées consécutives jusqu'à l'équilibre thermodynamique à une humidité relative contrôlée. La méthode choisie consiste simplement à soumettre un même échantillon à différentes humidités relatives (voir détails dans la description de la méthode expérimentale), en partant de l'état de saturation d'eau ( $Hr \cong 100\%$ ) vers l'état sec ( $Hr=0$ ). Cette manipulation nous a permis d'obtenir des courbes de désorption. Les courbes d'adsorption sont obtenues en partant de l'état sec vers l'état de saturation.

L'évolution de la teneur en eau est déterminée à partir des masses à l'état sec ( $m_s$ ) et à l'équilibre ( $m_e$ ). La teneur en eau s'exprime selon l'expression déjà donnée précédemment (équation 65, partie 4.3.1) par:

$$W = \frac{m_e - m_s}{m_s}$$

où  $m_t$  est remplacé par  $m_e$ . La teneur en eau est alors représentée comme des grammes d'eau adsorbés ou désorbés par grammes d'argile sèche.

#### b) Précision des mesures

Nous avons déjà mentionné (étude cinétique) qu'elle est essentiellement conditionnée par la qualité de la balance et du système de régulation thermique, sans oublier les soins apportés aux pesées.

L'erreur absolue sur les pesées est alors estimée par l'équation 66. Les autres sources d'erreur ne sont pas prises en compte.

#### c) Lissage de courbes.

Le lissage de courbes expérimentales et par conséquent l'interprétation de modèles d'adsorption d'eau ont été discutés par de nombreux auteurs. A l'heure actuelle certains modèles (par exemple : le modèle de Dubinin-Radushkevich) sont encore ouverts à discussion et développement (Stoeckli, 1997 ; Aranovich et Donohue, 2000). La complexité de la sorption d'un fluide ou des particules solides en phase aqueuse sur une surface solide hétérogène nécessite l'étude et discussion à toutes les échelles.

En général toutes les méthodes ont été proposées à partir d'arguments thermodynamiques ou heuristiques ou bien en utilisant des concepts cinétiques.

Les méthodes plus couramment établies et qui concernent l'adsorption d'eau dans les minéraux argileux et/ou matériaux microporeux, correspondent à celles proposées par Dubinin-Radushkevich (DR) et D'Arcy-Watt (Sychev et al., 2001 ; Kraehenbuehl, 1987). Leurs limites et avantages ne sont pas discutés dans ce mémoire.

En ce qui concerne ce travail on a utilisé l'équation de D'Arcy-Watt pour ajuster les courbes expérimentales et ainsi comparer leurs formes. Les courbes théoriques obtenues sont uniquement discutées qualitativement en les comparant avec les types de courbes reconnus par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

On constate également que le modèle de D'Arcy-Watt ajuste très bien les données expérimentales (quasiment dans toute la gamme d'humidité relative) mais l'incertitude sur les paramètres d'ajustement est extrêmement élevée. En conséquence les valeurs estimées n'ont aucune interprétation physique.

Le modèle de D'Arcy-Watt est exprimé par l'équation :

$$W = \frac{w_1 c_1 H_r}{1 + c_1 H_r} + \hat{p} H_r + \frac{w_M c_M H_r}{1 - c_M} \quad (73)$$

où  $W$  est la quantité d'eau adsorbé,  $w_1$  et  $w_M$  sont la quantité d'eau adsorbée dans la première et la multicouche respectivement,  $c_1$  et  $c_M$  sont les paramètres qui ont relation avec la chaleur d'adsorption et  $\hat{p}$  est une constante incluse dans le terme linéaire de la courbe d'adsorption.

Le premier terme dans l'équation 73 se réfère au modèle proposé par Langmuir, le deuxième terme décrit une forme linéaire et le troisième terme décrit la formation des multicouches.

#### d) Analyse et discussion des résultats

On commence notre analyse et discussion avec l'estimation de l'erreur absolue sur la teneur en eau. La figure 4.11 montre que l'évolution de l'erreur absolue reste relativement faible au cours l'adsorption et/ou désorption. L'intervalle d'erreur totale est compris entre 0.00015 et 0.00050 ( $g_{H_2O}/g_{argile\ sèche}$ ) Il est clair que l'erreur est plus significative pour les échantillons échangés (voir figure 4.10). Ceci est dû à la quantité d'échantillon utilisée (0.5 g). En revanche, l'erreur absolue estimée la plus forte est d'environ 7 % d'erreur sur la quantité d'eau adsorbée la plus faible (Hr=11% ; MX80-K). Ceci indique que l'erreur absolue est toujours faible.

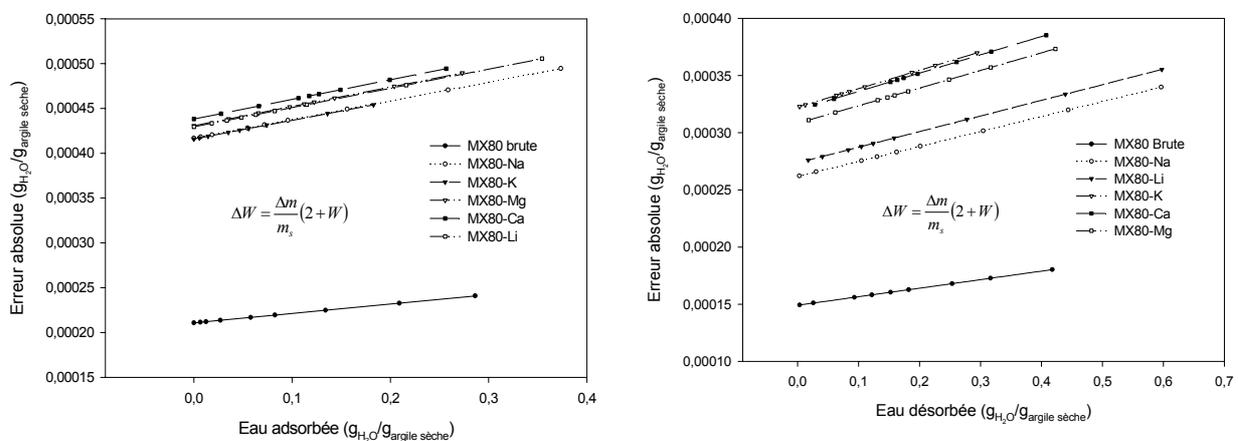


Figure 4.11 Erreur absolue sur la sorption d'eau. Etude à l'équilibre.

#### Saturation en eau des échantillons

La saturation en eau dans l'échantillon a été réalisée dans une enceinte hermétique contenant de l'eau pure (Activité de l'eau = 1 et/ou humidité relative =100%), en évitant le contact entre la phase liquide et l'échantillon. L'inconvénient dans cette étape est qu'au bout du dixième jour d'essai, on observait la condensation d'eau sur les parois du récipient en verre qui contenait l'échantillon. Ce phénomène est plus évident avec les échantillons échangés MX80-Na et MX80-Li. Pour éviter cette erreur systématique de départ, on a limité la saturation en eau dans les échantillons à 10 jours La figure 4.12 montre en effet qu'on est très proche de la saturation en eau au bout des 10 jours.

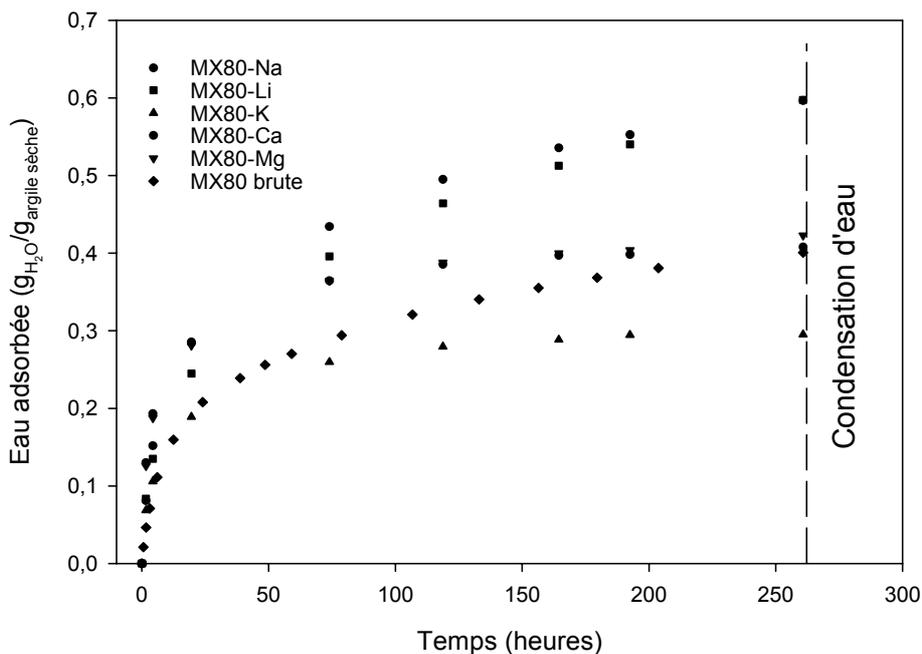


Figure 4.12 Saturation en eau des échantillons ( $H_r \cong 100\%$ ).

#### Isothermes de sorption d'eau

En accord avec la classification établie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) on peut classer les isothermes ici obtenues comme de type II et type III (Aranovich et Donohue, 1998). Le type II décrit les isothermes avec forte interaction solide-fluide. Ceci peut être bien le cas de la bentonite échangée avec des cations divalents (Ca et Mg) où on observe une très forte adsorption d'eau aux faibles humidités relatives (<50%) du fait de la formation d'une double couche d'eau autour des cations divalents (Pons, 1980 ; Kraehenbuehl, 1987). L'adsorption d'eau aux humidités relatives fortes (>50%) est aussi importante (y compris la condensation capillaire) mais toujours moins forte que celle présentée par la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille Na et Li (voir figure 4.13 et 4.14). En revanche, le type III décrit les isothermes avec faible interaction solide- fluide. Ceci peut être le cas de la bentonite échangée avec des cations monovalents (Li, Na, K) où on observe une faible adsorption d'eau aux faibles humidités relatives (<50%), comparée évidemment avec celle présentée par la bentonite échangée avec des cations divalents. Cependant la quantité d'eau adsorbée aux fortes humidités (>50%) augmente très fortement en particulier pour la bentonite échangée avec des cations monovalents de petit taille (Li et Na) jusqu'à la saturation et/ou la sursaturation en eau (voir figure 4.13 et 4.14). Dans le paragraphe au dessus, on a employé la classification de l'IUPAC afin d'identifier les isothermes de sorption obtenues dans ce travail. Cependant il faut mentionner que les isothermes de type II et III ont été proposées pour décrire des systèmes macroporeux ce qui n'est pas le cas de la bentonite MX80. En réalité c'est une argile microporeuse (environ 12 m<sup>2</sup>/g, d'après le LEM). De plus, la cavité interfoliaire joue un rôle très important d'échange cationique ainsi que d'adsorption et de gonflement.

La figure 4.14 montre l'allure des isothermes expérimentales d'adsorption/ désorption avec un lissage obtenu par le modèle de D'Arcy-Watt pour les six échantillons étudiés. Dans tout les cas, on observe un phénomène d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption où la désorption représente une courbe plus ou moins parallèle au dessus de l'adsorption. Ceci peut être dû d'une part à que la géométrie de l'interface de désorption n'est pas la même que celle d'adsorption. Théoriquement dans l'adsorption a lieu d'abord la formation d'une monocouche ensuite la formation des multicouches et éventuellement la condensation capillaire. Pendant que la désorption se développe en partant des pores complètement remplis, ceci implique alors la formation des ménisques (équation de Kelvin) différentes à ceux de l'adsorption (Aranovich et Donohue, 1998). D'une autre part l'hystérésis peut être aussi dû à une très forte attraction entre les cations (propriété hygroscopique) et l'eau ce qui ne permet pas de sortir toute l'eau aux faibles humidités relatives (Caturla et al., 1999 ; Gonzalez, 2001).

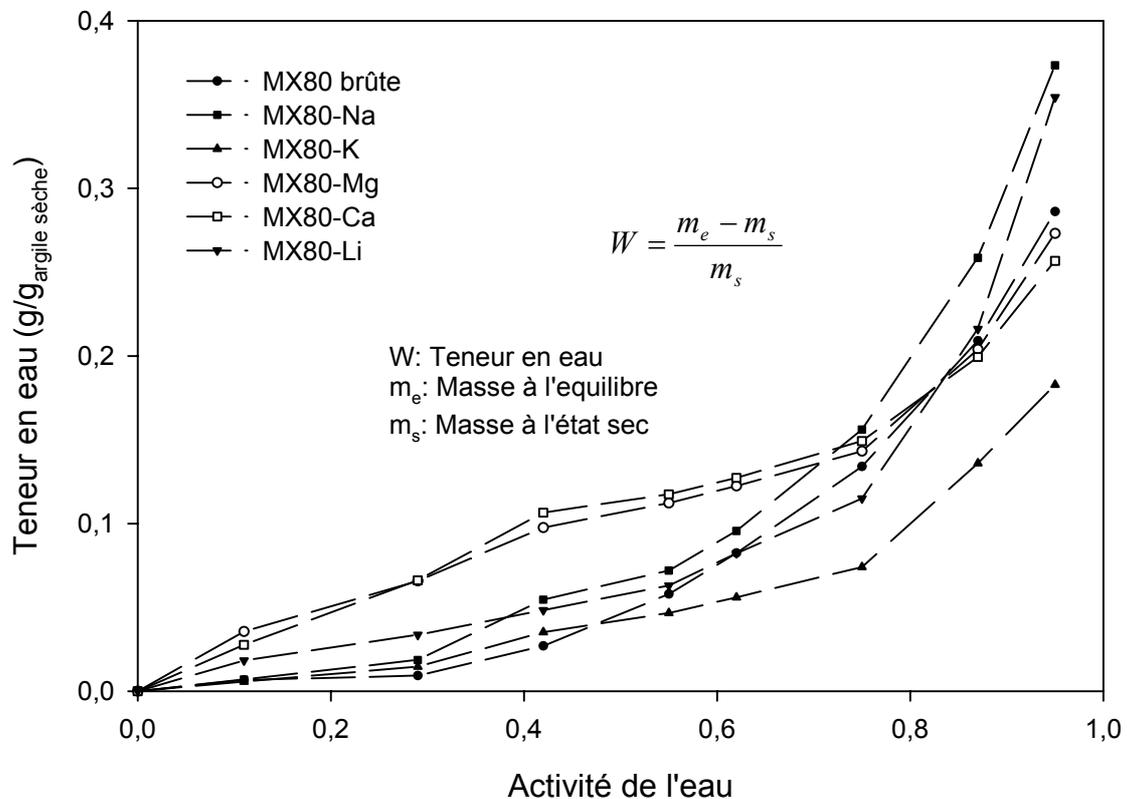


Figure 4.13 Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée

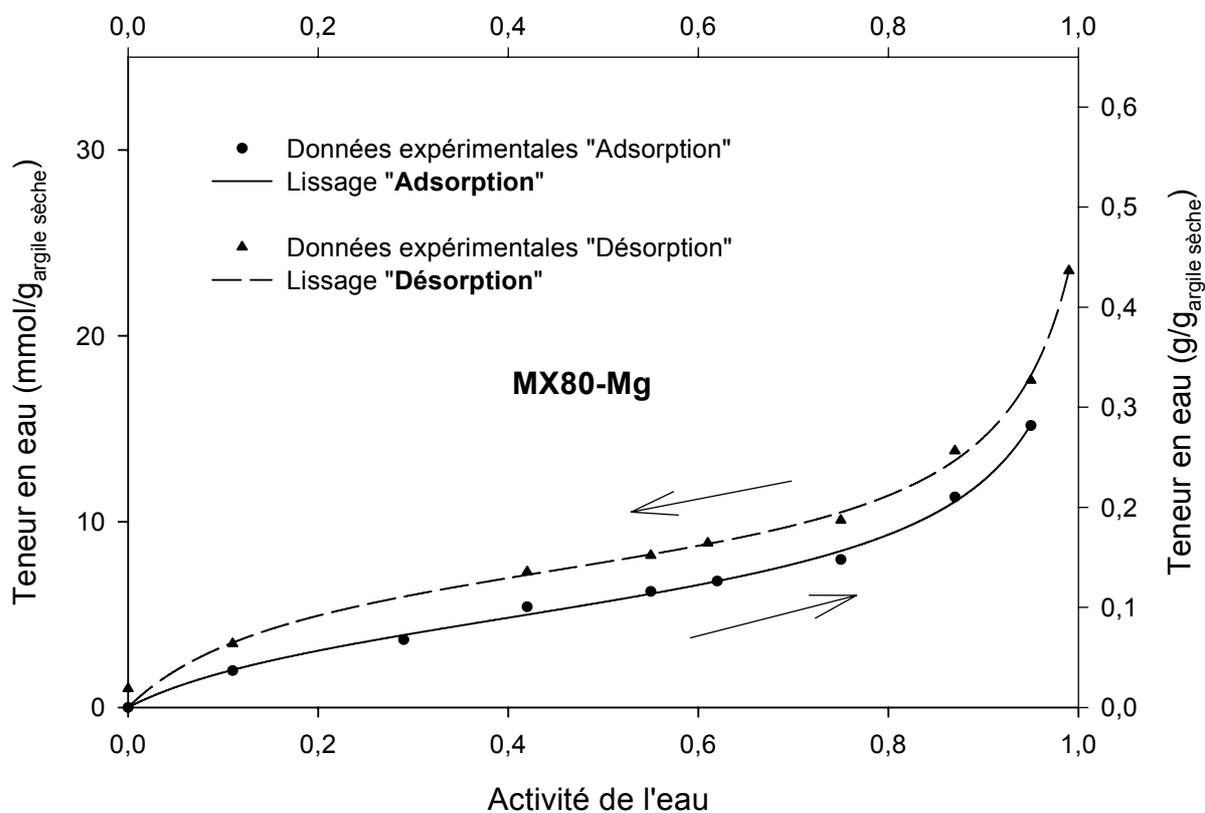
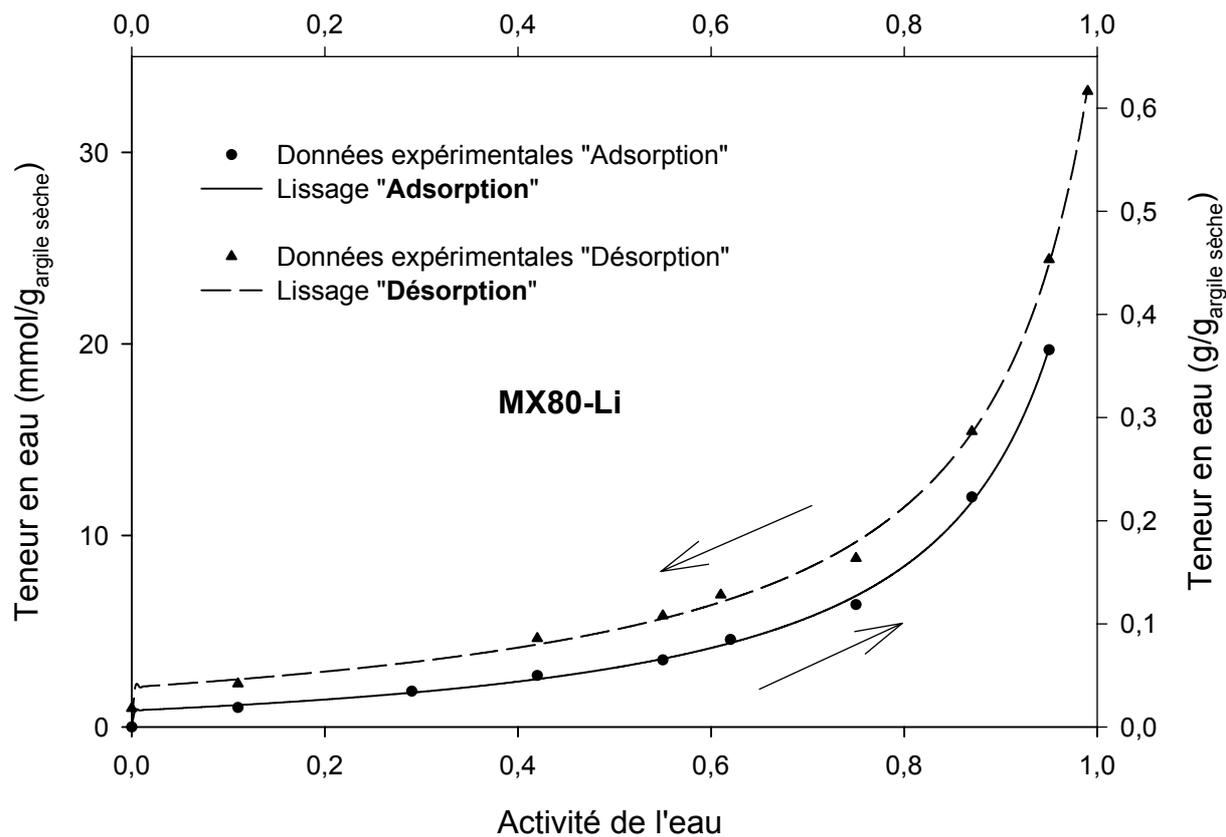


Figure 4.14.A Isothermes expérimentales d'adsorption/ désorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée. Lissage par l'équation de D'Arcy-Watt.

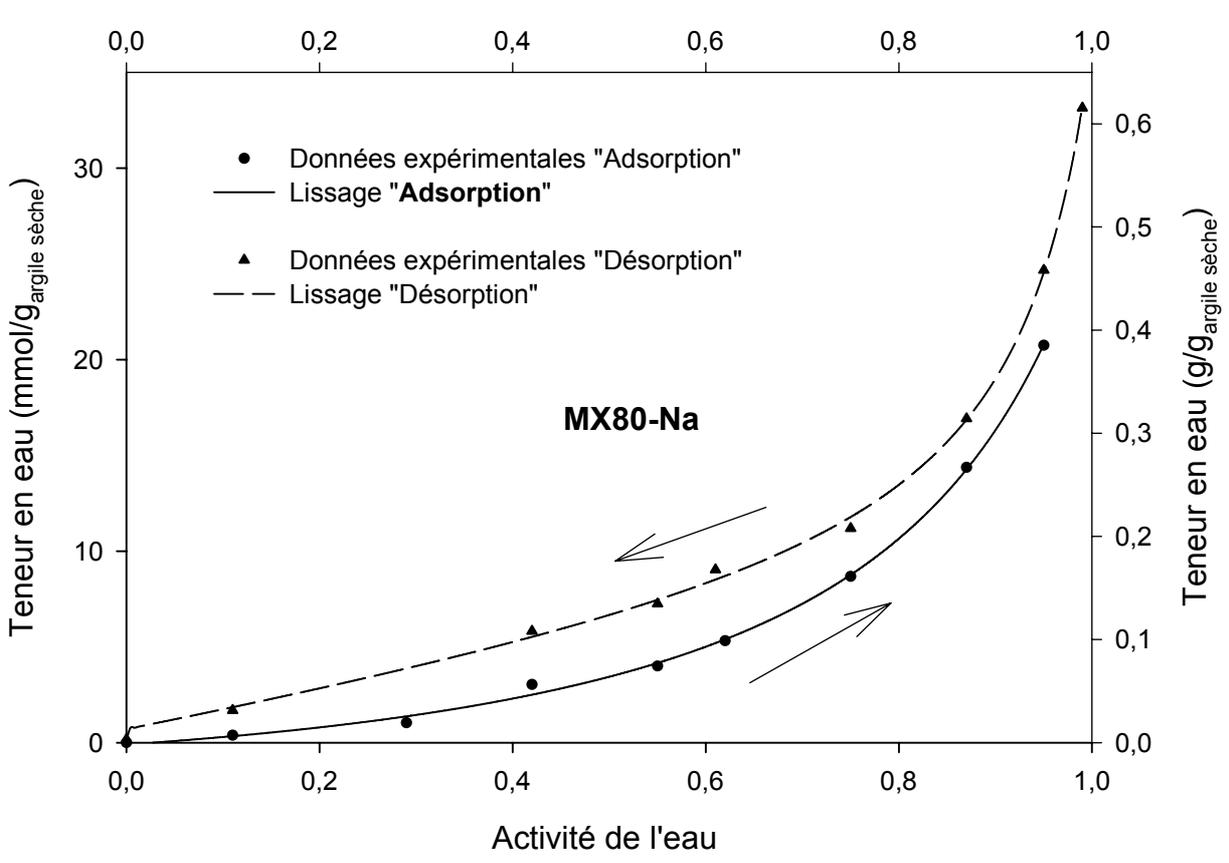
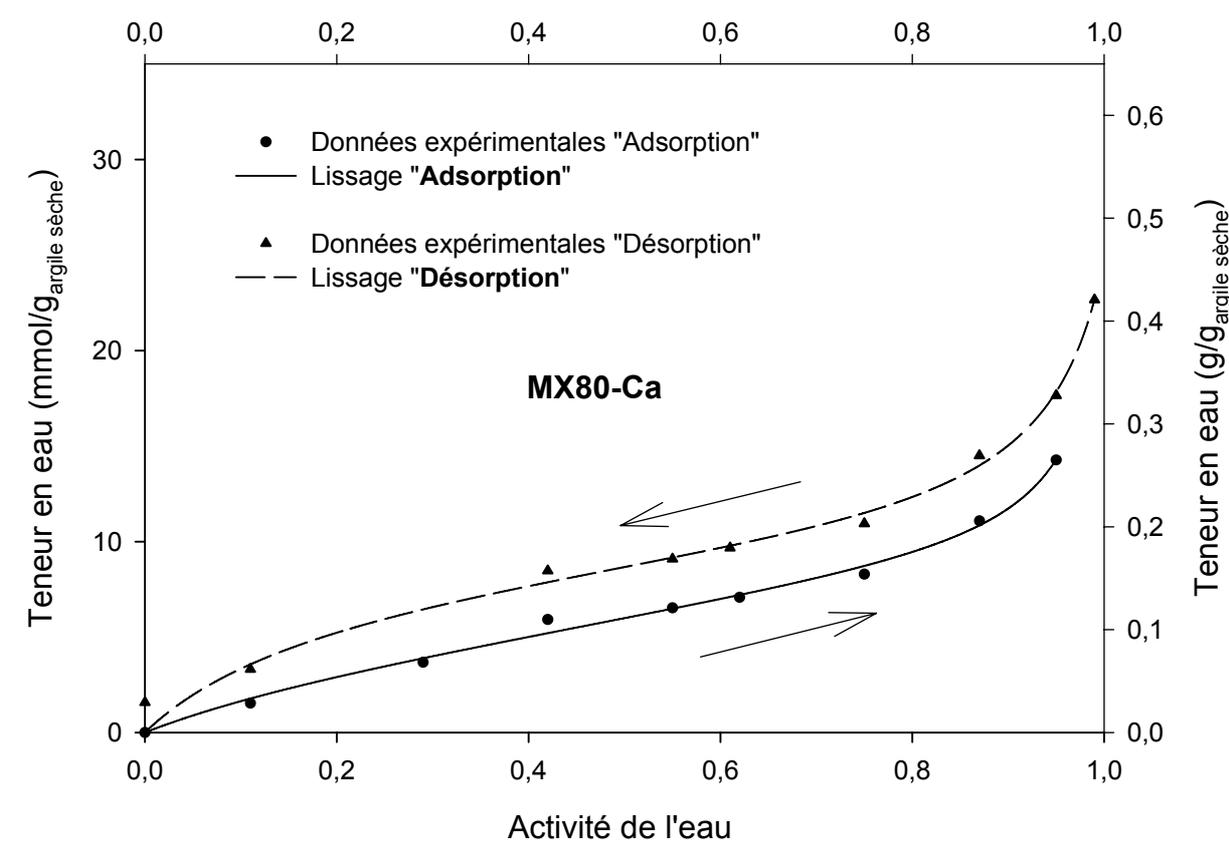


Figure 4.14 (B)

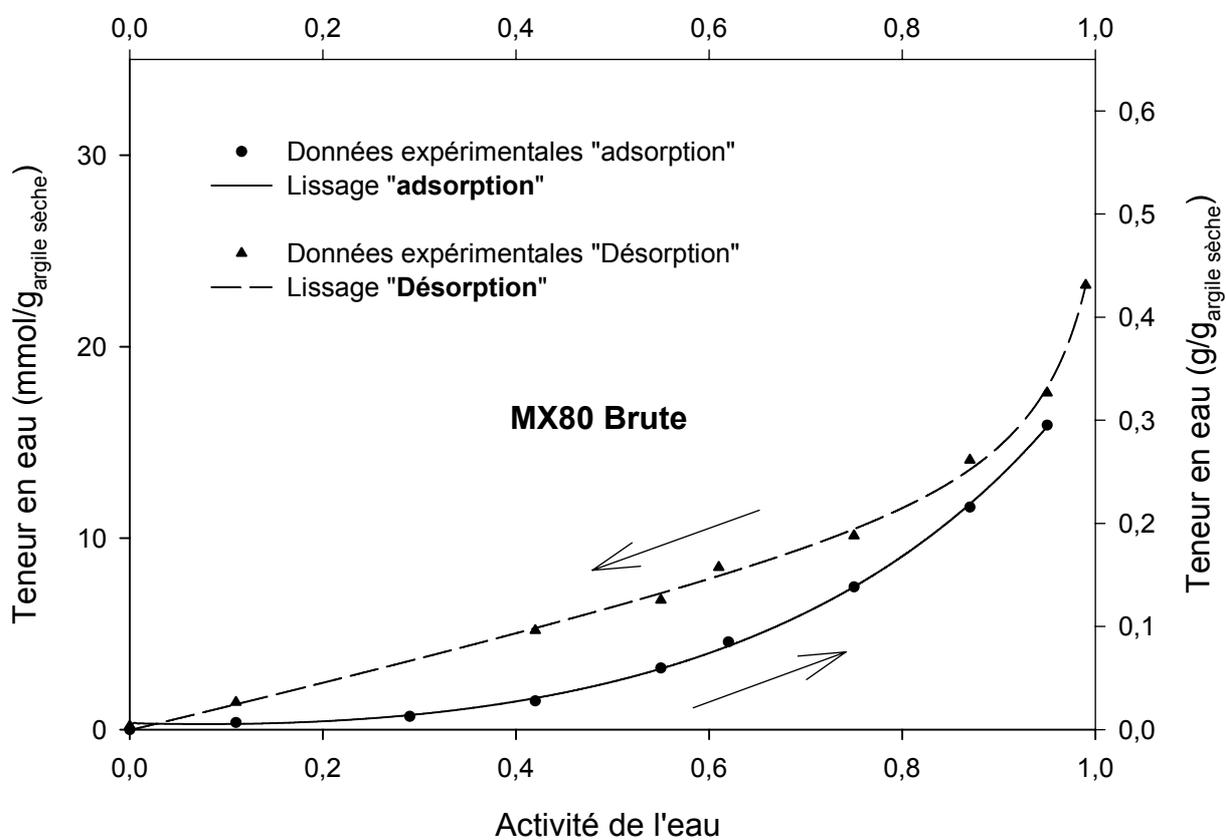
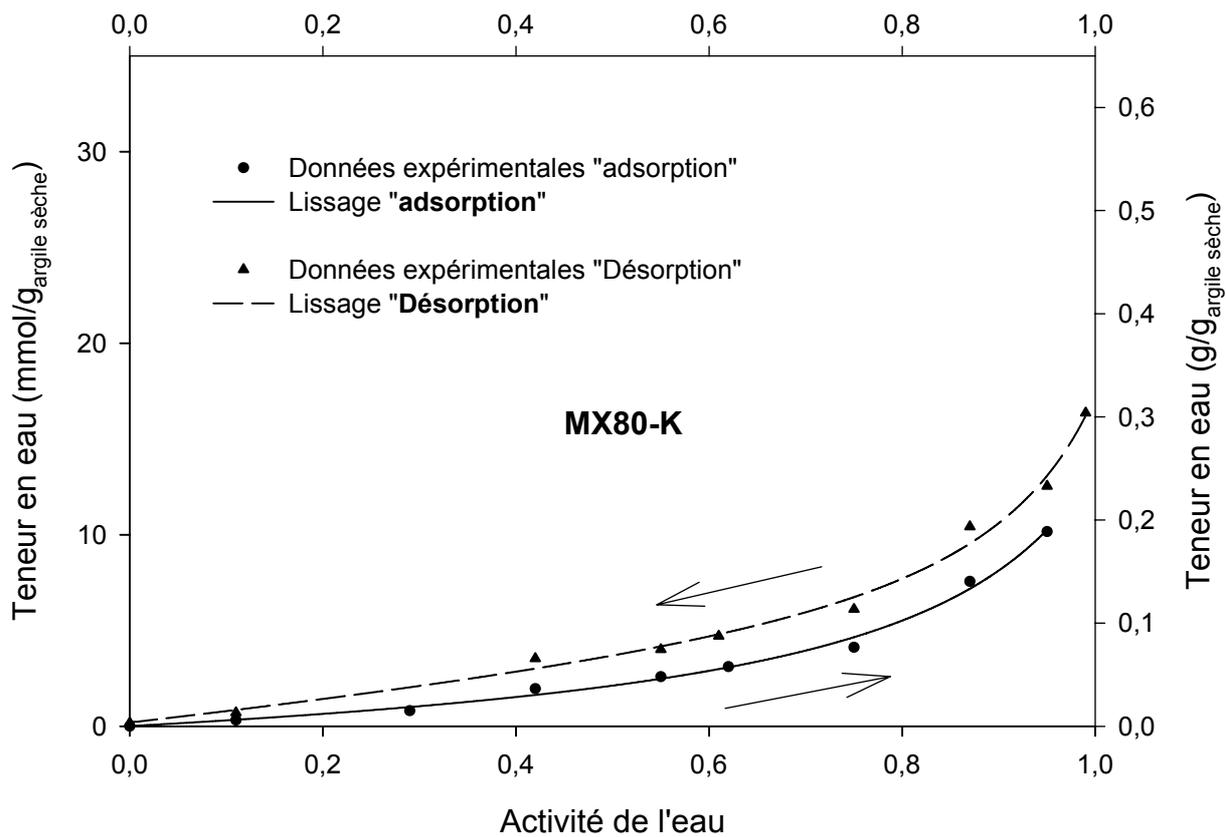


Figure 4.14 (C)

Pour mieux préciser l'influence de la saturation cationique, nous allons prendre un exemple à deux humidités relatives particulières, l'une dite faible (29%) et l'autre dite forte (95%). Le tableau 4.7 montre clairement que le nombre de moles d'eau adsorbée par gramme d'argile est plus grand pour l'argile échangée avec des cations divalents que pour l'argile échangée avec des cations monovalents. On observe également que la surface occupée par l'eau ( $m^2/g_{\text{argile}}$ ) à 29 % d'humidité relative dépasse déjà la surface spécifique estimée par la méthode BET, particulièrement pour les cations divalents.

En revanche, à 95 % d'humidité relative, le nombre de moles d'eau adsorbée par gramme d'argile est plus fort pour la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille (Li et Na). La bentonite brute dont le remplissage interfoliaire est mixte (Na/Ca) avec une dominante sodique (voir chapitre III) présente elle aussi ce comportement avec un potentiel d'adsorption légèrement plus fort que celui présenté par la bentonite échangée avec des cations divalents. Par ailleurs, l'adsorption d'eau de la bentonite potassique est toujours plus faible que dans les autres échantillons.

Des mesures d'adsorption d'azote (méthode BET) réalisées par le LEM et le laboratoire de chimie analytique (ECPMS) montrent que la surface spécifique est très légèrement modifiée avec la saturation cationique; cependant, certains auteurs décrivent que la texture dépend de la nature du cation compensateur car celui-ci définit l'organisation des particules « pores intra-particulaires et pores inter-particulaires ou intra-agrégats » (Berend et al., 1995 ; Cases et al., 1992, 1997 ; Touret et al., 1990 ; Rutherford et al., 1997).

La comparaison des données BET de la bentonite brute et des bentonites échangées semble difficile car l'appareillage de mesure utilisé pour la bentonite brute n'a pas été le même que celui employé pour les échantillons échangés. De plus l'indice d'erreur rapporté est compris entre 5 et 10 %.

<b>Echantillon</b>	<b>Surface spécifique BET <math>m^2/g</math></b>	<b>Teneur en eau Hr=29% Mmol/g</b>	<b>Surface Occupée par l'eau Hr=29% <math>M^2/g</math></b>	<b>Teneur en eau Hr=95% mmol/g</b>
MX80 brute	33 (LEM)	0.6889	35	15.8964
MX80-Na	32 (ECPMS)	1.0303	67	20.7450
MX80-Li	30(ECPMS)	1.8610	122	19.6836
MX80-Ca	35(ECPMS)	3.6753	186	14.2631
MX80-Mg	36(ECPMS)	3.6486	185	15.1689
MX80-K	31(ECPMS)	0.8086	41	10.1545

Tableau 4.7 Comparaison de la surface spécifique BET et la teneur en eau. Bentonite brute et échangée.

#### Relation entre le gonflement et l'adsorption d'eau

La meilleure façon de comparer le gonflement et l'adsorption d'eau serait d'utiliser un même appareillage et d'estimer les deux grandeurs simultanément, ce qui n'est actuellement pas faisable. L'inconvénient de la comparaison des résultats obtenus par deux méthodes différentes (isothermes d'adsorption et ESEM/ADI) est qu'ils concernent des échelles d'étude différentes (respectivement 0,5g de poudre et un agrégat; voir chapitres III et IV). De plus cette corrélation est valable uniquement à 75% d'humidité relative car aux humidités

supérieures on observe à l'ESEM une sursaturation en eau des agrégats qui rend les mesures impossibles dans ces conditions.

Nous avons néanmoins tenté cette comparaison de façon graphique. La figure 4.15 montre la relation entre la quantité d'eau adsorbée ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3_{\text{argile sèche}}$ ) et la fraction de gonflement ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3_{\text{agrégat sec}}$ ) estimées à la même humidité relative. Il faut mentionner que la quantité d'eau adsorbée exprimée en volume est considérée comme de la vapeur d'eau adsorbée et comme un gaz idéal; ceci est justifiable aux faibles humidités (<50%) mais aux humidités relatives supérieures, l'idéalité n'est plus vraie car il y a en général condensation capillaire. Il faut rappeler que le gonflement en volume est considéré comme étant equi- dimensionnel à l'échelle de l'agrégat ce qui a été justifié au chapitre III. La figure 4.15 montre une corrélation grossièrement linéaire entre la teneur en eau et le gonflement (voir les coefficients de régression linéaire, tableau 4.8) où la pente de la droite représente le coefficient de proportionnalité.

Le paramètre de proportionnalité «  $m_g$  » estimé pour chaque échantillon et donné dans le tableau 4. 8, signifie par exemple, qu'environ 1/6 de l'eau adsorbée par la bentonite brute et la bentonite sodique engendre un gonflement. Les cations divalents (Ca et Mg) présentent une proportion plus faible « environ 1/16 ». Les résultats obtenus pour la bentonite potassique et la bentonite lithique ne sont pas cohérents. D'une part, la bentonite lithique présente une très forte adsorption d'eau (équivalent à celle de la bentonite sodique) et d'autre part, elle ne gonfle pas ( $m_g=1/50$ ); la seule explication déjà donnée au chapitre III, est que le lithium des sites échangeables s'est déplacé vers les octaèdres au cours du séchage et s'est fixé irréversiblement en bloquant le potentiel de gonflement (Tabikh et al 1960, cité dans Rico-Gamboa, 1984). Le fort potentiel de sorption d'eau de la bentonite lithique est peut-être gouverné par le lithium fixé sur la surface externe des particules argileuses.

Le cas de la bentonite potassique est aussi délicat à discuter car cet échantillon au contraire, présente un faible potentiel d'adsorption d'eau; mais à l'échelle de l'agrégat on observe clairement à l'ESEM que cet échantillon gonfle ( $m_g=6$ ) (voir chapitre III, isothermes de gonflement). Il est connu que les cations  $K^+$  bloquent le gonflement des argiles de haute charge car ils interdisent l'entrée des molécules polaires. Ceci n'est pas le cas de la bentonite MX80 (montmorillonite à basse charge,  $\sigma = 0.3$ ). Selon Mermut (1994), une montmorillonite potassique peut se présenter comme un interstratifié illite/smectite où alternent des zones interfoliaires de haute charge fermées à  $10 \text{ \AA}$ , et de basse charge gardant la capacité de gonflement. La bentonite MX80 saturée avec le potassium pourrait avoir un comportement identique ce qui justifierait qu'on observe un gonflement à l'échelle agrégat même si la quantité d'eau adsorbée est plus faible que tous l'autres échantillons.

Echantillon	Facteur de proportionnalité $m_g$	Coefficient de régression $r$
MX80 brute	$6.20 \pm 0.4983$	0.9874
MX80-Na	$6.02 \pm 1.5000$	0.9110
MX80-Li	$51.40 \pm 9.6800$	0.9506
MX80-Ca	$16.48 \pm 2.8100$	0.9588
MX80-Mg	$15.60 \pm 5.0233$	0.8726
MX80-K	$5.85 \pm 0.5957$	0.9795

Tableau 4.8 Facteur de proportionnalité sur la teneur d'eau et le gonflement. Estimation par régression linéaire. Bentonite brute et échangée.

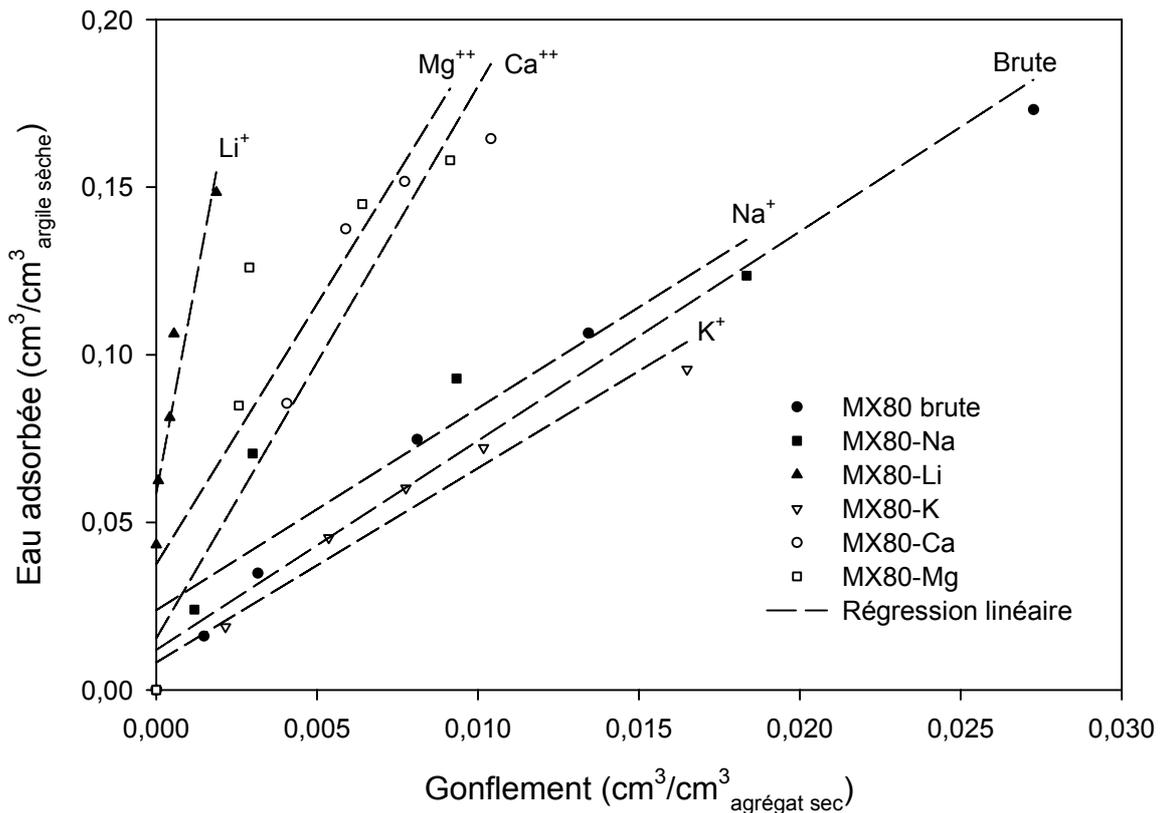


Figure 4.15 Corrélation entre la teneur en eau et le gonflement. Bentonite MX80 brute et échangé.

#### 4.4 Conclusion

Les études cinétiques et à l'équilibre de la sorption d'eau dans la bentonite brute et échangée nous ont permis d'évaluer l'influence du cation compensateur dans la bentonite MX80. Comme cela est déjà décrit dans la littérature, on constate que la nature du cation compensateur joue un rôle considérable sur le potentiel de sorption d'eau.

On a établi un modèle cinétique de deuxième ordre ( $\frac{dW}{dt} = k_a(W_M - W)^2$ ), lequel donne une

excellente corrélation entre les données ajustées et les données expérimentales. On a pu constater que la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 dépend directement de l'humidité relative, de la masse de l'échantillon et du cation compensateur. Elle ne dépend pas de la température de séchage de l'échantillon sauf si celle est extrêmement élevée (500 °C). En revanche la cinétique de désorption d'eau, modélisée également par une équation cinétique

de deuxième ordre ( $\frac{dW}{dt} = -k_d W^2$ ), ne semble pas être dépendante de l'humidité relative;

ceci revient à dire que la vitesse de désorption d'eau est toujours très rapide quelle que soit l'humidité relative. Une comparaison graphique entre les courbes d'adsorption et les courbes de désorption, a montré que la vitesse de désorption d'eau de la bentonite MX80 est largement plus forte que celle d'adsorption quelle que soit l'humidité relative.

L'ajustement des isothermes expérimentales par le modèle de D'Arcy Watt, nous a permis de classer les isothermes estimées selon les types II et III selon la classification établie par l'IUPAC. Le type II qui décrit les isothermes avec forte interaction solide- fluide, correspond

à la bentonite échangée avec des cations divalents (Ca et Mg) où on observe une très forte adsorption d'eau aux faibles humidités relatives (<50%) du fait de la formation d'une double couche d'eau autour des cations divalents (Pons, 1980 ; Kraehenbuehl F., 1987). L'adsorption d'eau aux humidités relatives fortes (>50%) est aussi importante (y compris la condensation capillaire) mais toujours moins forte que celle présentée par la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille Na et Li. En revanche, le type III qui décrit les isothermes avec faible interaction solide- fluide, correspond à la bentonite échangée avec des cations monovalents (Li, Na, K) où on observe une faible adsorption d'eau aux faibles humidités relatives (<50%), en comparaison de celle présentée par la bentonite échangée avec des cations divalents. Cependant la quantité d'eau adsorbée aux fortes humidités (>50%) augmente très fortement en particulier pour la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille (Li et Na) jusqu'à la saturation et/ou la sursaturation en eau. Dans toutes les isothermes, on observe un phénomène d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Ceci peut être dû d'une part à que la géométrie de l'interface de désorption qui n'est pas la même que celle de l'adsorption. Théoriquement dans l'adsorption a lieu d'abord la formation d'une monocouche, ensuite la formation des multicouches et éventuellement la condensation capillaire. D'autre part l'hystérésis peut être aussi due à une très forte attraction entre les cations (propriété hygroscopique) et l'eau, ce qui ne permet pas de sortir toute l'eau aux faibles humidités relatives (Caturla F. et al, 1999 ; Gonzalez J. C., 2001).

Bien que les méthodes d'estimation utilisées concernent des échelles d'étude différentes (sorption isotherme, 0.5 g ; ESEM-ADI, un agrégat), le couplage ESEM-ADI et la sorption isotherme nous ont permis de mettre en évidence qu'il existe une proportionnalité directe entre le teneur en eau et le potentiel de gonflement. Le paramètre de proportionnalité «  $m_g$  », estimé par régression linéaire, peut s'interpréter comme la proportion d'eau adsorbée qui engendre un gonflement, c'est à dire une augmentation de volume.

Les études cinétiques et à l'équilibre faites ici nous ont permis d'évaluer l'influence de la saturation cationique sur la bentonite MX80. On a vérifié que la nature du cation compensateur joue considérablement sur le potentiel de sorption d'eau. D'autre part l'étude cinétique nous a permis de connaître le rôle de la température de séchage et de la masse de l'échantillon sur la sorption d'eau.

On a également proposé un modèle hyperbolique capable de décrire physiquement la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite brute et échangée.

Enfin on a proposé une méthode pour estimer grossièrement la proportionnalité entre la teneur d'eau et le gonflement.

## CHAPITRE V

### Etude texturale de la bentonite MX80 compactée

#### 5.1 Introduction

Dans le stockage de déchets municipaux, industriels ou radioactifs, il est souvent utilisé une couche naturelle imperméable à base d'argile comme barrière protectrice, afin d'éviter des infiltrations ou lixiviations et/ou migrations des polluants. Améliorer l'imperméabilité d'une couche naturelle d'argile, signifie la conditionner mécaniquement et souvent la compacter et ainsi obtenir les propriétés hydrauliques souhaitées. Toutes ces opérations mécaniques impliquent des études texturales à toutes les échelles afin de bien caractériser la phase solide et le réseau poreux de la couche argileuse imperméable. En ce qui concerne notre travail, nous allons étudier la bentonite MX80 à différent taux de compaction et ainsi observer *in situ* (ESEM) si la compaction mécanique joue un rôle important sur la texture à l'état hydraté. Nous allons par conséquent observer par l'ESEM, quelle est l'évolution morphologique du réseau poreux et/ou de la phase solide de la bentonite MX80 à différent taux de compaction au cours de l'hydratation/ déshydratation.

Ce travail a été fait en collaboration avec l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (IPGS); une partie des résultats sont également présentés par Priftuli (2002) et Poisson (2002).

##### 5.1.1 Notion de texture

La texture est une notion qui vise à décrire la taille, la forme et l'organisation des particules élémentaires et du réseau poreux au sein d'un matériau. Ces aspects sont généralement impossibles à décrire dans leur globalité. C'est pourquoi on utilise généralement des grandeurs physiques associées à la notion de texture et qui permettent de suivre son évolution ou ses modifications. On distingue ainsi les grandeurs relatives à la phase solide (granulométrie, lamellarité, surface spécifique et porosité structurale) des grandeurs relatives au réseau poreux (volume poreux, distribution en taille de pore et connectivité).

Les propriétés texturales des matériaux argileux sont contrôlées par la nature des cations compensateurs (Cases et al., 1992, 1997 ; Rutherford, 1997 ; Montes-Hernandez et al., 2002) et par la charge de feuillet (Rutherford, 1997). La compaction mécanique influe aussi sur la texture des smectites et des bentonites, principalement sur la structure poreuse. Par exemple, lorsque le taux de compaction augmente, la mésoporosité est peu affectée, la surface spécifique est constante et seule la macroporosité diminue (Sauzeat et al, 2001 ; Wiebe, 1998).

De nombreuses études ont permis de montrer que la compaction mécanique modifie la texture des sols et/ou des matériaux argileux puisque le réseau poreux est en général réorganisé (diminution de la porosité totale lorsque le taux de compaction augmente). La diminution de la porosité (macroporosité) induit des modifications de la perméabilité du matériau et les circulations fluides sont en théorie minimisées (Çarman, 2002 ; Jégou et al., 2001 ; McQueen et Shepherd, 2002 ; Pires et al., 2001 ; etc.).

Afin d'éviter dans les prochains paragraphes, des confusions sur les types de porosité et leur échelle, nous faisons ici un petit rappel :

## Les différents types de porosité

La classification, les subdivisions de la porosité et les limites qui les séparent sont historiquement issues des techniques analytiques qui permettent de les mesurer (figure 5.1). Les domaines de la microporosité et de la mésoporosité sont ceux qui peuvent être approchés par les isothermes d'adsorption. D'autres méthodes, telles que la porosimétrie au mercure, concernent les mésopores mais aussi les macropores (tableau 5.1).

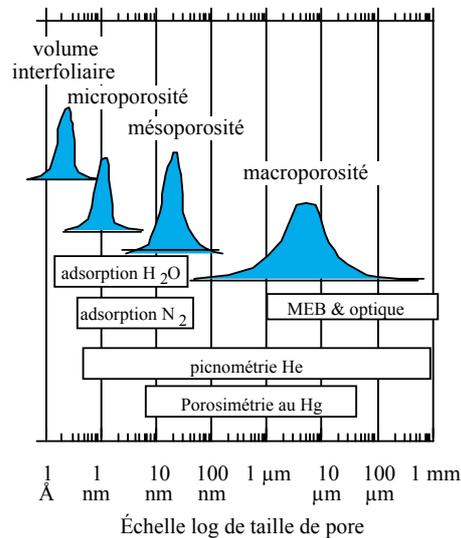


Figure 5.1 Représentation schématique des subdivisions de la porosité et des techniques analytiques qui permettent d'y accéder (Sauzeat et al., 2001).

La porosité totale des minéraux argileux est donc l'ensemble des porosités identifiées au sein du solide quelle que soit leur localisation. Dans le cas des minéraux argileux cela comporte les volumes interfoliaires, microporeux, mésoporeux et macroporeux.

Classe	Taille
Volume interfoliaire	Taille variable depuis l'Å à plusieurs dizaines d'Å
Micropores	Taille fixe < 2 nm
Mésopores	Taille fixe comprise entre 2 nm et 50 nm
Macropores	Taille fixe > 50 nm

Tableau 5.1 Définition des domaines de microporosité, mésoporosité et macroporosité.

L'information sur la forme des pores est difficile à obtenir et on en reste généralement au stade des hypothèses pour interpréter les résultats bruts des différentes techniques analytiques. On distingue deux grands types d'hypothèses : les pores de forme cylindrique et les pores à paroi parallèle. Ces modèles sont topologiquement irréalistes mais ils ont l'avantage de la simplicité.

### 5.1.2 Problématique de la compaction des argiles dans le stockage de déchets

Dans le cadre du stockage des déchets (municipaux, industriels ou radioactifs) une argile gonflante extraite de sa couche géologique ne peut généralement pas être utilisée telle quelle. En effet souvent, elle n'est pas suffisamment homogène. Elle est difficilement manipulable et à mettre en place dans les ouvrages ; ou simplement sa densité sèche initiale est insuffisante pour obtenir les propriétés hydrauliques souhaitées. Alors pour rendre utilisable une argile gonflante naturelle dans le stockage il faut qu'elle soit conditionnée mécaniquement et enfin quelle soit disposée dans le site de stockage à une densité sèche performante. La densification d'une argile est obtenue principalement par compactage (opération de nature mécanique qui a pour objet de provoquer des déformations irréversibles de la structure du matériau par réarrangement de particules ou des agrégats argileux. Cette opération dépend essentiellement de la granulométrie et de la teneur en eau lors du compactage). A l'heure actuelle et indépendamment de la méthode de compactage choisie, un des buts principaux est de définir une densité optimale et ainsi mettre en place, dans les ouvrages de stockage, une couche argileuse protectrice de basse perméabilité et très haute stabilité. Autrement dit sans risques à la fissuration et/ou transformation pendant que différents phénomènes de transfert de matière, chaleur ou fluide ont lieu autour de la couche protectrice.

### 5.1.3 Démarche de travail

Une étude texturale a déjà été réalisée par le Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) sur la bentonite MX80 à différentes densités apparentes (Sauzeat E. et al, 2001). Dans ce chapitre on envisage une étude texturale complémentaire principalement basée sur l'observation par microscopie électronique à balayage conventionnelle (MEB) et environnementale (ESEM). Le MEB est utilisé pour observer la texture de surface de la bentonite MX80 à quatre différents états de compaction (21, 35, 49 et 63 MPa) (en état sec). L'ESEM est utilisé pour observer *in situ* l'influence de l'hydratation/ déshydratation sur la texture aux quatre états de compactions.

L'adsorption d'eau dans la bentonite compactée a déjà été étudiée par le LEM; leur étude a été réalisée en utilisant une microbalance commerciale qui opère sous vide. L'aspect cinétique n'a pas été considéré.

Dans ce travail, l'étude d'adsorption d'eau est réalisée en conditions atmosphériques et on propose d'aborder l'aspect cinétique de l'adsorption d'eau.

Enfin, on utilise l'adsorption d'azote pour estimer la surface spécifique (BET) de chaque échantillon compacté et la porosimétrie au mercure afin d'estimer l'évolution de la porosité (mésoporosité + macroporosité) lorsque le taux de compaction augmente. Les résultats obtenus ici seront simplement comparés avec ceux des études réalisées par le LEM.

## 5.2 Méthodologie

### 5.2.1 Compaction de la bentonite MX80 brute

La poudre a été compactée grâce à l'utilisation d'une presse uniaxiale (limite de force poussée égale à 50 kN). Deux cellules de compactions ont été utilisées afin d'obtenir des pastilles cylindriques de deux diamètres différents (31 mm et 13 mm). Les forces de compaction choisies impliquent des pressions de compaction à 21, 35, 49, 63 MPa. Ces pressions de compactage produisent des pastilles à très forte densité apparente (comprise entre 1.80 et 2.08

$\text{g/cm}^3$ ). On a utilisé une vitesse de déplacement constante de  $5 \mu\text{m}$  par seconde pour tous les échantillons.

La masse d'échantillon utilisé a été de 10 grammes pour les pastilles de 31 mm de diamètre et de 1 g pour les pastilles de 13 mm de diamètre. Le poids est vérifié à la fin de l'essai de compaction.

La teneur en eau de la poudre aux conditions ambiantes avant compaction est de  $0.1151 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{argile}}$ . Cette estimation a été réalisée en séchant l'échantillon à  $110^\circ\text{C}$ .

La description granulométrie de la bentonite MX80 faite par le LEM indique une dominante de fraction argileuse (taille inférieure à  $2 \mu\text{m}$ ). Les fractions plus grossières représentent 14% de la masse totale à température ambiante. La fraction argileuse dans la poudre est formée d'agrégats de tailles très irrégulières (comprises entre 10 et  $100 \mu\text{m}$  de longueur).

### 5.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode a été utilisée pour observer et comparer la texture de la bentonite MX80 à l'état sec lorsqu'elle est compactée à quatre pressions différentes (21, 35, 49 et 63 Mpa). Afin de pouvoir visualiser la structure poreuse interne de chaque échantillon, on a cassé les pastilles (observation des macropores). Les échantillons ont ensuite été mis en place dans un dessiccateur ( $\text{Hr}=0\%$ ) pendant 24 heures, puis métallisés à l'or. Les images ont été obtenues en électrons secondaires aux mêmes grossissements pour les quatre échantillons.

### 5.2.3 Microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM)

A la différence du SEM où les échantillons doivent être secs, l'ESEM est utilisé pour observer les changements de texture des échantillons compactés lorsqu'ils sont soumis à l'hydratation puis à la déshydratation. L'expérience réalisée ici consiste à observer une zone d'intérêt avant et après un changement d'état hydrique selon un cycle d'hydratation/déshydratation. Pour cela on a choisi deux états hydriques. Un état dit sec ( $\text{Hr}=5\%$ ) et un état dit humide ( $\text{Hr}=75\%$ ). Dans un cycle on part de l'état sec pour aller à l'état humide, puis revenir au même état sec de départ.

Les images sont prises à différents grossissements pour chaque état hydrique. La procédure est appliquée aux quatre échantillons provenant des pastilles pressées à différent taux de compaction.

Les pastilles ont été cassées de la même manière que pour les observations SEM afin d'avoir une vision de la texture interne (macroporosité).

### 5.2.4 Sorption isotherme

Par cette technique on obtient des isothermes d'adsorption d'eau pour les quatre échantillons pressés à différents taux de compaction, afin d'estimer l'évolution de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative, suivant le degré de compaction mécanique. La méthode employée a déjà été décrite au chapitre IV. Les courbes de désorption d'eau n'ont pas été établies.

L'aspect cinétique a également été abordé. Pour cela on a envisagé une expérience cinétique à 95% d'humidité relative. Le but de cette expérience est d'estimer si le taux de compaction mécanique influe sur la vitesse d'adsorption d'eau. Le mode opératoire a déjà été décrit au chapitre IV.

### 5.2.5 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure a été utilisée pour estimer l'évolution de la macroporosité « porosité interagrégats » et de la mésoporosité « porosité intra-agrégats » lorsque le taux de compaction augmente.

Les courbes cumulées d'intrusion de mercure et les diagrammes de distribution en taille de pore ont été réalisés au Laboratoire de Pétrophysique du Centre Géochimie de la Surface sur un appareil MICROMETRICS PORE SIZER 9320.

#### a) Principe de la mesure

Elle consiste à injecter un fluide non mouillant (mercure) dans les pores d'un échantillon préalablement dégazé, sous une pression croissant pas à pas. A chaque incrément de pression  $P_i$ , le volume  $\Delta V_i$  de mercure ayant pénétré dans l'échantillon est attribué au remplissage d'une catégorie de pores, supposée cylindrique et dont le rayon équivalent  $r_i$  est calculé par l'équation de Washburn :

$$r_i = -\frac{2\sigma \cos \alpha}{P_i} \quad (76)$$

Pour le mercure, on prend généralement :  $\sigma = 0.480$  N/m et  $\alpha = 140^\circ$ .

L'hypothèse de pores cylindriques est utilisée une deuxième fois pour déduire la répartition des surfaces cumulées de pores en fonction de leur rayon :

$$S_{p(r_i)} = \sum_1^i \Delta S_j = 2 \sum \left( \frac{\Delta V_j}{r_j} \right) \quad (77)$$

#### b) Mode opératoire

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur un appareil MICROMETRICS PORE SIZER 9320. La gamme d'accès aux pores est comprise entre 100 et 0.003  $\mu\text{m}$  approximativement. La mesure s'opère en deux temps, d'abord la mesure à basse pression (0.001-0.150 MPa) puis la mesure à haute pression (0.150-207MPa). L'appareillage est constitué du porosimètre proprement dit et d'un micro-ordinateur qui permet d'une part le pilotage automatique de la mesure haute pression et d'autre part l'acquisition des données. Par contre, la mesure basse pression se fait manuellement.

**Etape I.** La quantité d'échantillon est conditionnée au volume de la cellule d'injection (pénétrömètre); dans notre cas, on a mis une pastille de 13 mm de diamètre équivalent à environ 1 gramme d'échantillon. Le pénétromètre contenant l'échantillon est placé dans l'unité basse pression où l'échantillon est dégazé progressivement jusqu'à un vide d'environ 50  $\mu\text{m}$  de Hg (0.0067 MPa). La cellule est ensuite remplie de mercure et le vide est ramené à 0.001 MPa, pression à laquelle commence véritablement la mesure. On casse manuellement le vide par paliers successifs, puis à l'aide d'un piston, on atteint la pression d'environ 0.15 MPa. Les données sont acquises manuellement. Cette mesure (basse pression) permet de mesurer la macroporosité, c'est à dire le volume poreux accessible aux rayons d'environ 100 à 7.5  $\mu\text{m}$ .

**Etape II.** Le pénétromètre est placé dans l'unité haute pression. Celle-ci permet d'atteindre des pressions de 205 MPa, c'est à dire d'accéder à des pores avec des rayons d'environ 0.003  $\mu\text{m}$  (mésoporosité). L'acquisition des données se déroule automatiquement par la lecture d'une base où ont été programmés les paliers de mesure.

#### 5.2.6 Surface spécifique (méthode BET)

La méthode BET a été utilisée pour estimer la surface spécifique des pastilles pressées à différents taux de compaction (21, 35, 49, et 63 MPa). Les mesures faites au Laboratoire de Pétrophysique des Matériaux de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (LPM-IPGS). Ces mesures ont été réalisées sur un adsorbomètre de type Sorptomatic 1900 (Carlo Erba Instrument).

Le principe de cette méthode a été décrit au chapitre I (voir section 1.4.1)

##### a) Mode opératoire

Les échantillons sont préalablement séchés à 110 °C pendant 48 heures, puis ils sont placés dans une ampoule de verre où ils sont dégazés pendant 24 heures à  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr, à une température de 110 °C. L'ampoule est placée sur une rampe de mesure équipée d'un capteur de pression, et le gaz à adsorber est introduit. Puisque la physisorption est favorisée par une diminution de la température, pendant tout le temps de la mesure l'ampoule trempe dans un récipient isotherme rempli d'azote liquide à 77 °K.

S'agissant d'une mesure volumétrique, il est nécessaire de connaître les volumes mis en jeu avant de procéder à l'expérience d'adsorption. Les volumes morts sont déterminés par introduction d'hélium dans le système, aux mêmes conditions de température que celles appliquées pendant la vraie mesure. Ce gaz ne s'adsorbe pas ou très peu sur les surfaces solides; sa détente dans la rampe et dans l'ampoule permet de connaître exactement les volumes morts.

Ensuite l'hélium est extrait et l'adsorption d'azote peut commencer.

Des quantités de gaz sont introduites successivement. Pour chacune d'elles la pression d'équilibre  $P/P_0$  et le volume adsorbé sont déterminés. Ce dernier se détermine en effectuant la différence entre la pression théorique et la pression mesurée.

Par ailleurs, la pression de vapeur saturante  $P_0$  du gaz utilisé est mesurée régulièrement dans une ampoule remplie d'azote placé à 77 °K, ceci afin de tenir compte des variations de la pression atmosphérique au cours de la mesure.

### 5.3 Analyse et discussion de résultats

La densification d'une argile est obtenue par compactage mécanique. Cette technique est largement répandue dans le domaine du génie civil (mécanique de sols) et de l'industrie de réfractaires. Les principaux paramètres du compactage des sols sont maîtrisés depuis longtemps. De ce fait, les principes classiques du compactage de sols ont été simplement transposés au cas des argiles gonflantes et aux spécificités du stockage, en particulier pour l'obtention de très fortes densités sèches (ANDRA, 2001).

Le résultat du compactage dépend essentiellement de la granulométrie et de la teneur en eau. En théorie il est indépendant de la technique de compactage employée (ANDRA, 2001).

La technique de compaction utilisée dans cette étude est de type uni axial. Les densités apparentes des pastilles cylindriques ont été estimées manuellement en mesurant leurs dimensions (précision égale à 0.05 mm). Il est évident que la densité apparente dépend de la teneur en eau des échantillons car par définition la densité apparente est égale à la masse de l'échantillon par unité de volume macroscopique. La masse de l'échantillon a été estimée aux conditions atmosphériques à l'aide d'une balance analytique (précision égale à 0.0001g).

Les densités apparentes estimées sont données dans le tableau 5.2. La teneur en eau lors de la compaction était dans tous les essais égale 0.115 grammes d'eau par gramme d'argile aux conditions atmosphériques.

Le tableau 5.2 montre aussi que la surface spécifique (méthode BET) de la bentonite MX80 ne dépend pas de la densité apparente, c'est dire que la compaction mécanique ne suffit pas pour altérer la microporosité. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par le LEM. En fait, les valeurs estimées par LEM varient entre 33 et 34 m<sup>2</sup>/g à n'importe quelle densité apparente.

<b>Pression de Compaction (MPa)</b>	<b>Densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Surface spécifique N<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>
63	2.08	20.2
49	2.03	22.3
35	1.95	22.2
21	1.82	20.0
Bentonite brute (non compactée)	0.94 (LEM)	33.0

Tableau 5.2 Densité apparente et surface spécifique BET des pastilles. Bentonite MX80

## Porosimétrie au mercure

Les résultats présentés dans la figure 5.2 montrent que seule la macroporosité apparaît sensible aux variations de densité apparente des échantillons. Ceci veut dire que l'augmentation de la densité apparente par effet de la compaction mécanique réduit alors la taille des macropores et/ou éventuellement la taille de mésopores en produisant ainsi une diminution significative de la porosité totale. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par le LEM.

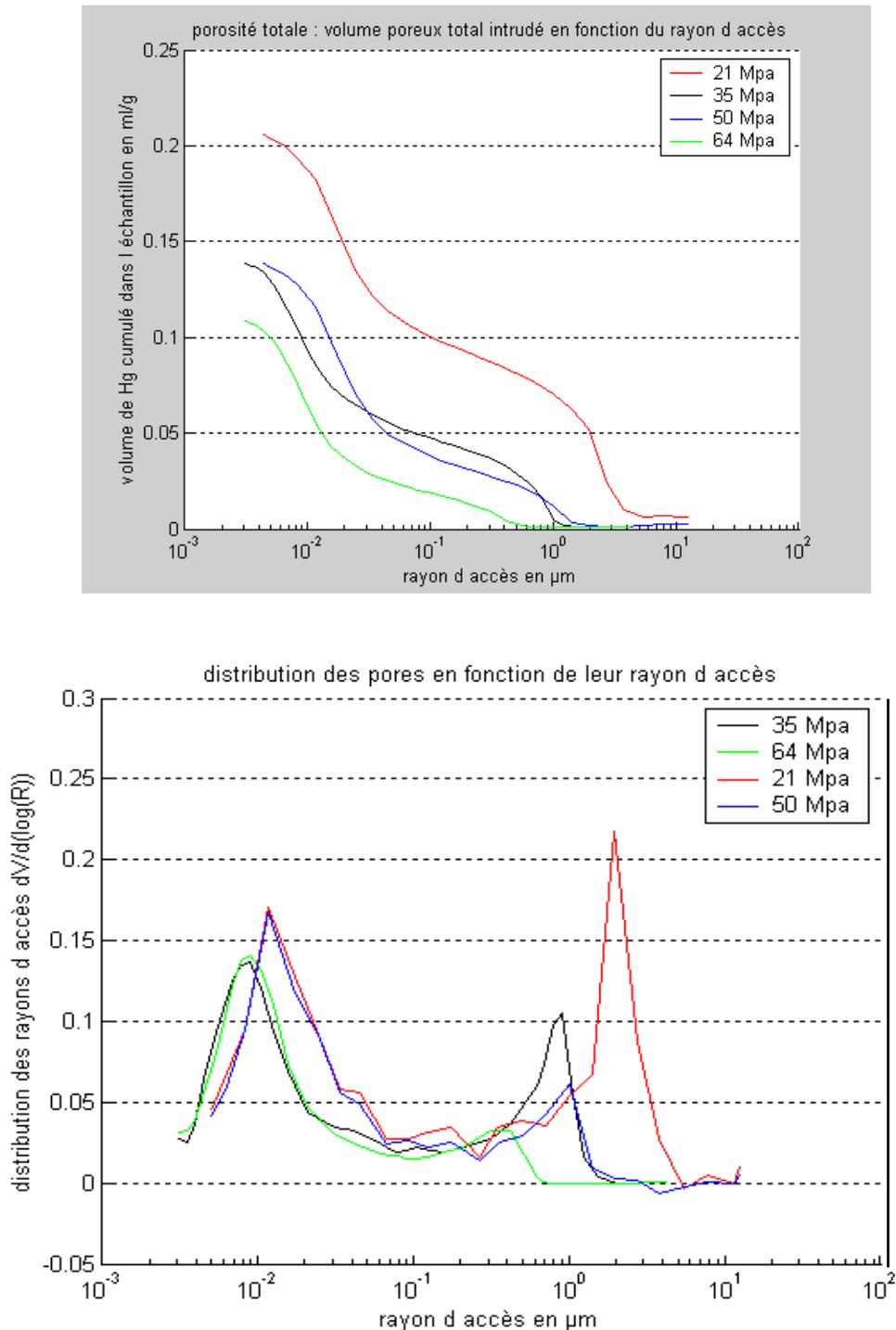


Figure 5.2 Courbes cumulées d'intrusion de mercure et diagramme de distributions en taille de pore. Bentonite MX80 compactée (Poisson J., 2002).

## Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'observer l'évolution de la macroporosité lorsque le taux de compaction augmente (voir figures 5.3 et 5.4). On distingue clairement une diminution de la taille de pores inter-agrégats principalement entre les états de compaction 21 et 63 MPa. Par exemple, à la pression de compaction de 21 MPa, on distingue facilement l'union entre les agrégats ce qui est difficile à 63 MPa.

Les observations réalisées par le SEM se font sur des échantillons à l'état sec et ne donnent de ce fait qu'une information, celle de l'arrangement au stade déshydraté des agrégats après la compaction mécanique.

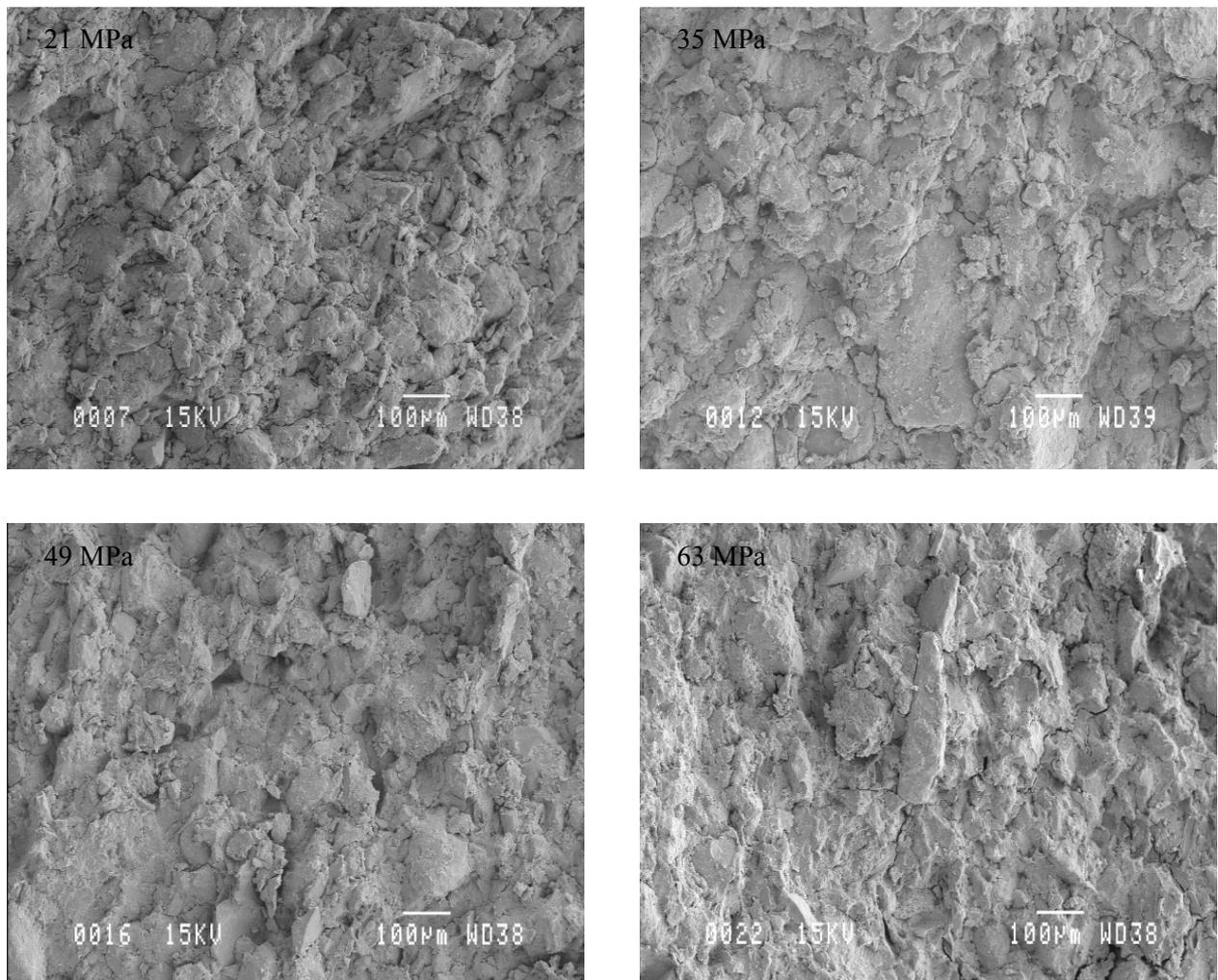


Figure 5.3 Comparaison de la structure poreuse (photos SEM) lorsque le taux de compaction augmente. Bentonite MX80 (échelle 100 µm).

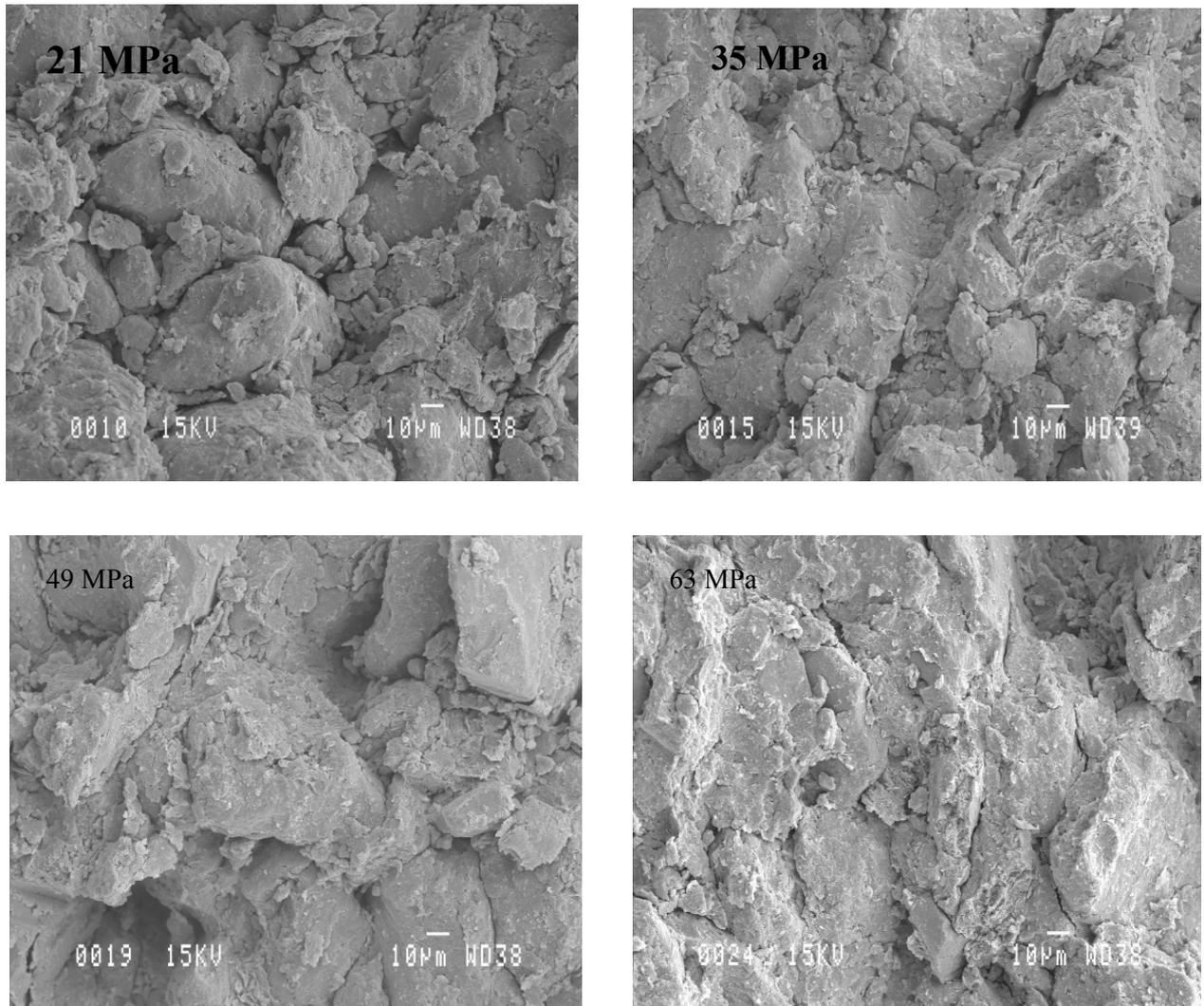


Figure 5.4 Comparaison de la structure poreuse (photos SEM) lorsque le taux de compaction augmente. Bentonite MX80 (échelle 10 µm) .

### Adsorption isotherme

Les observations précédentes montrent que seule la macroporosité est sensible aux variations des densités apparentes. Cependant il faut mentionner que les trois techniques d'observation (BET, porosimétrie au mercure, SEM) nécessitent l'utilisation des échantillons à l'état sec. L'intérêt maintenant est de connaître l'influence de la compaction sur la bentonite MX80 à l'état hydraté. Pour cela on utilise dans un premier temps l'adsorption isotherme d'eau. Celle-ci donne une estimation globale de l'évolution de l'adsorption d'eau dans les différents types de pores lorsque l'humidité relative varie.

Les différentes isothermes d'adsorption d'eau se superposent de façon assez remarquable. Ceci réaffirme simplement que la compaction mécanique n'a aucune influence sur la microporosité et/ou mésoporosité tant que la surface spécifique reste la même aux différents états de compaction (voir figure 5.5). En revanche il est à noter que la cinétique d'adsorption est fortement réduite au premier stade de compaction (21 Mpa) par rapport à l'état initial. Ensuite la cinétique diminue légèrement lorsque la pression de compaction augmente (voir figure 5.6).

Le modèle de lissage cinétique (hyperbolique) met en évidence une discordance à 49 MPa peut-être due à des erreurs systématiques dans la compaction ou dans l'essai d'adsorption (voir le tableau 5.3). En revanche il montre bien que le temps de demi-adsorption, entre la poudre (bentonite non compactée) et l'échantillon compacté à 21 MPa, augmente d'environ 5 à 11 heures ce qui signifie qu'il faut deux fois plus de temps à atteindre la demi-adsorption dans l'échantillon compacté par rapport à l'échantillon initial.

Pression de Compaction (MPa)	Teneur en eau maximale ( $W_M$ ) (g/g <sub>argile sèche</sub> )	Temps de Demi-adsorption (b) (heures)	Coefficient de corrélation (r) (S/D)
63	0.2910±0.0020	14.1416±0.6633	0.9985
49	0.2895±0.0024	10.6289±0.6663	0.9973
35	0.2895±0.0020	13.6420±0.6339	0.9984
21	0.2822±0.0016	11.2758±0.4600	0.9988
Bentonite brute (Non compactée)	0.2861±0.0028	5.3345±0.3025	0.9980

Tableau 5.3 Paramètres cinétique d'ajustement. Adsorption de la bentonite MX80 (Hr=95%). Modèle hyperbolique (Montes, 2002).

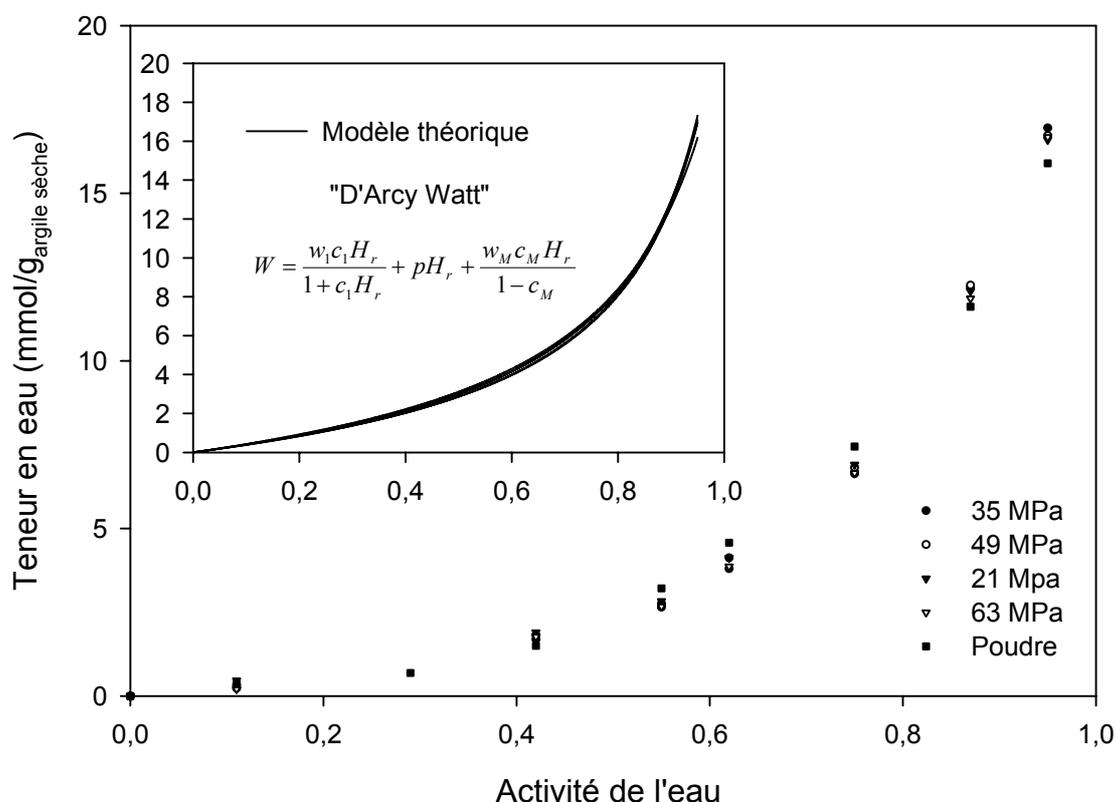


Figure 5.5 Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau. Bentonite MX80 pressée à différents taux de compaction. Lissage de courbes par le modèle de D'Arcy Watt.

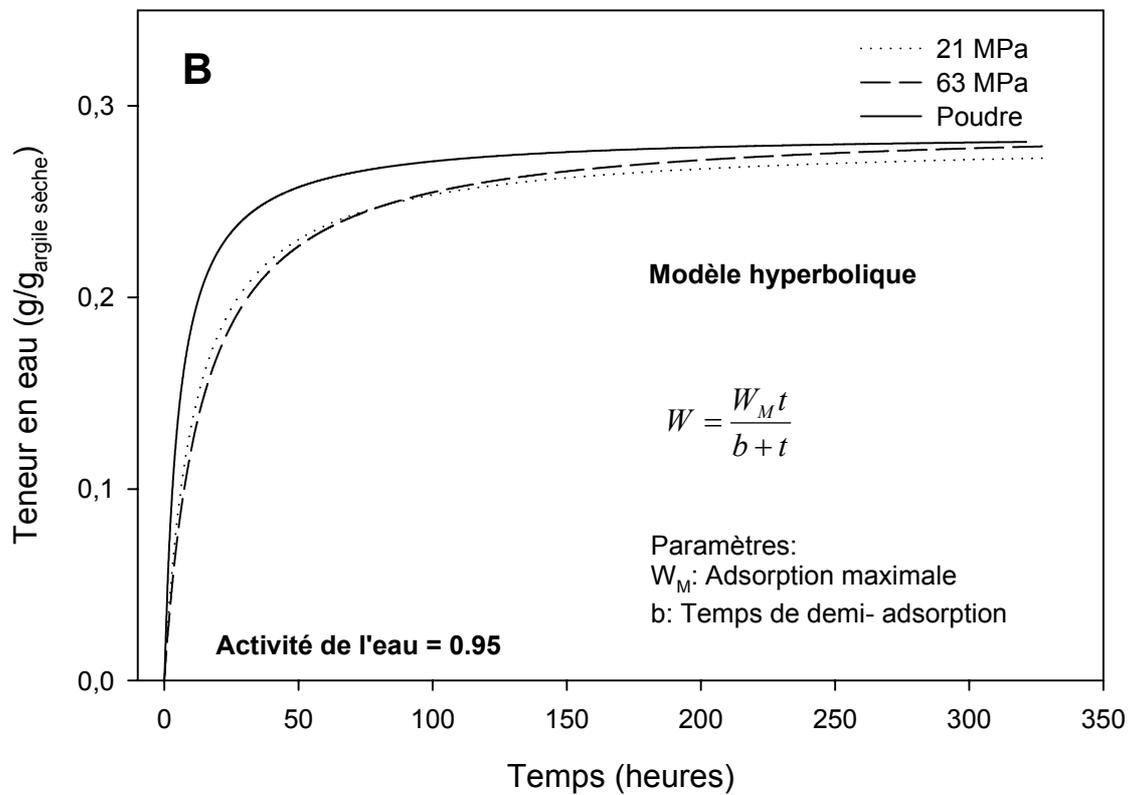
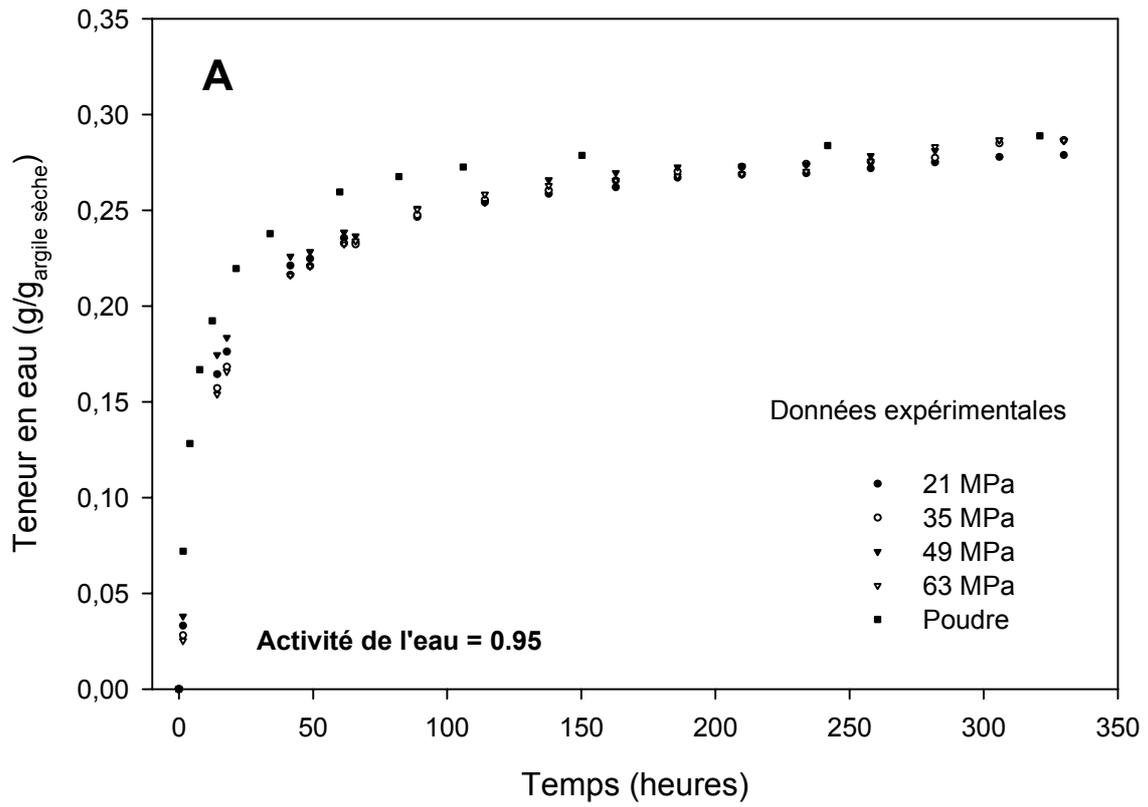


Figure 5.6 Cinétique d'adsorption de la bentonite MX80 compactée. A) Données expérimentales ; B) Comparaison de courbes théoriques.

## Microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM)

Les courbes d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 ont montré que l'évolution de la teneur en eau n'est pas sensible à la compaction mécanique. Autrement dit l'évolution de la teneur en eau à l'équilibre est la même à n'importe quelle densité apparente. Par contre, grâce à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) on a mis en évidence que l'hydratation/ déshydratation produit l'ouverture de pores (inter- agrégats) et parfois la fissuration de la phase solide. Ce phénomène est plus remarquable lorsque la densité apparente augmente (voir figures 5.7, 5.8 et 5.10).

On constate que le gonflement est important même au taux de compaction élevé (figure 5.9). Ceci nous amène à penser que le gonflement est la cause principale d'ouverture/ fermetures de pores ainsi que de la fissuration. Dans le premier cycle d'hydratation/ déshydratation l'ouverture des pores inter-agrégats est dominante par rapport à la fermeture. Il serait intéressant d'observer l'évolution de l'ouverture/ fermeture des pores inter-agrégats en fonction du nombre de cycles d'hydratation/ déshydratation .

Si on se replace dans le contexte de stockage de déchets radioactifs, les concepts en cours d'étude impliquent la mise en place d'une couche argileuse à très forte densité, *compactée in situ* et/ou préfabriquée (fabrication de briques par compaction mécanique) capable de limiter les circulations de fluides. En principe, une densité apparente élevée permet une meilleure isolation des déchets car la conductivité hydraulique diminue lorsque la densité apparente augmente. La question qui se pose maintenant est de savoir si les variations d'ouverture/fermeture de pores et les fissurations observées à l'ESEM lors de variation d'humidité relative sont susceptibles d'altérer l'efficacité de la couche argileuse protectrice et ainsi de permettre la circulation libre des fluides . La réponse à cette question implique l'utilisation d'autres techniques à l'échelle macroscopique telles que la tomographie et des méthodes mécaniques qui permettent de suivre in situ l'évolution de la conductivité hydraulique.

Enfin il faut remarquer que les observations dans l'ESEM impliquent la cassure des pastilles qui pourrait fragiliser l'échantillon.

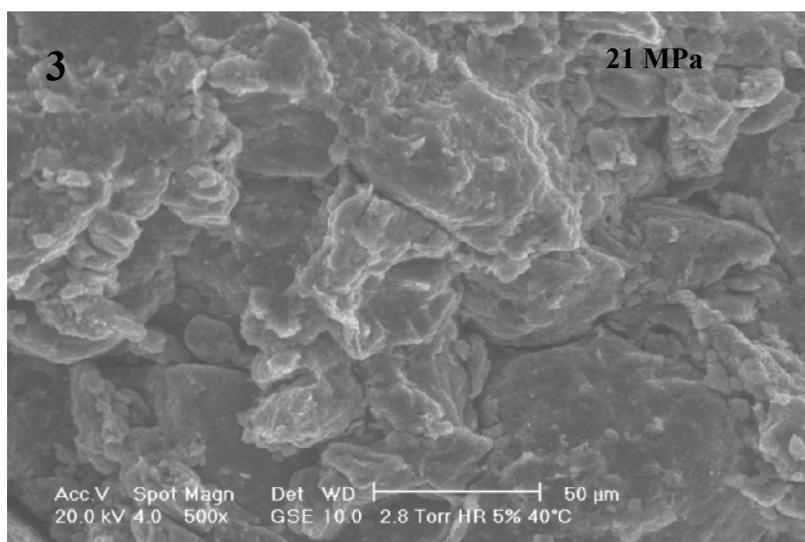
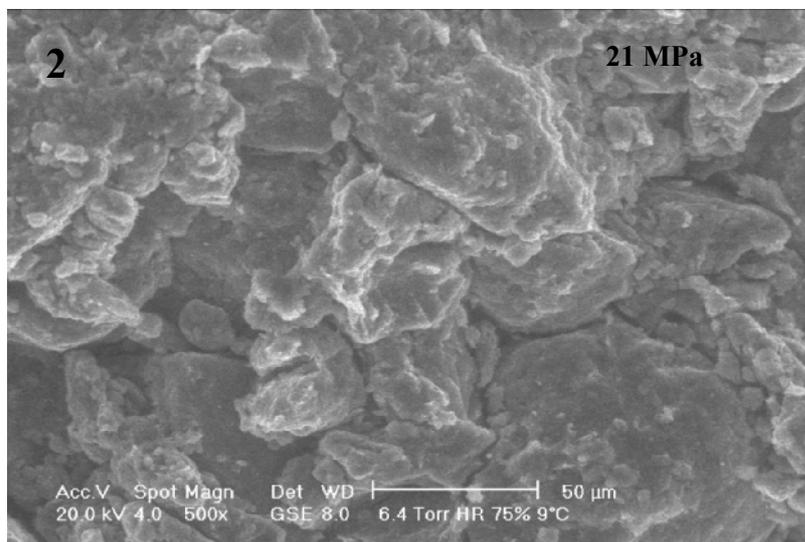
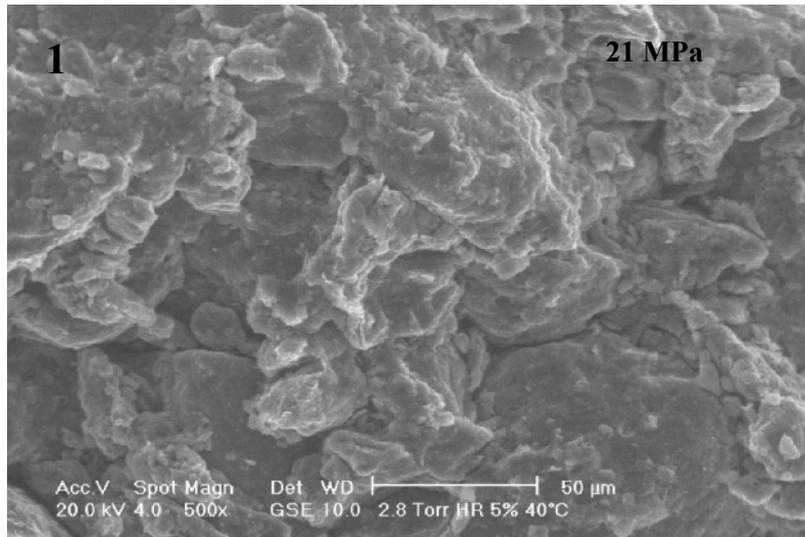


Figure 5.7 Cycle d'hydratation/ déshydratation. Bentonite MX80 compactée à 21 MPa. 1) Etat initial sec ; 2) Etat humide (Hr : 75% ; 3) Etat final sec.

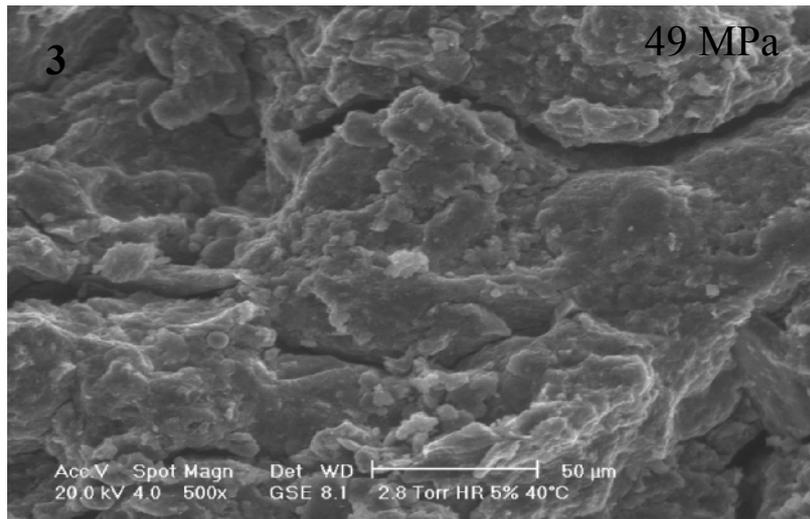
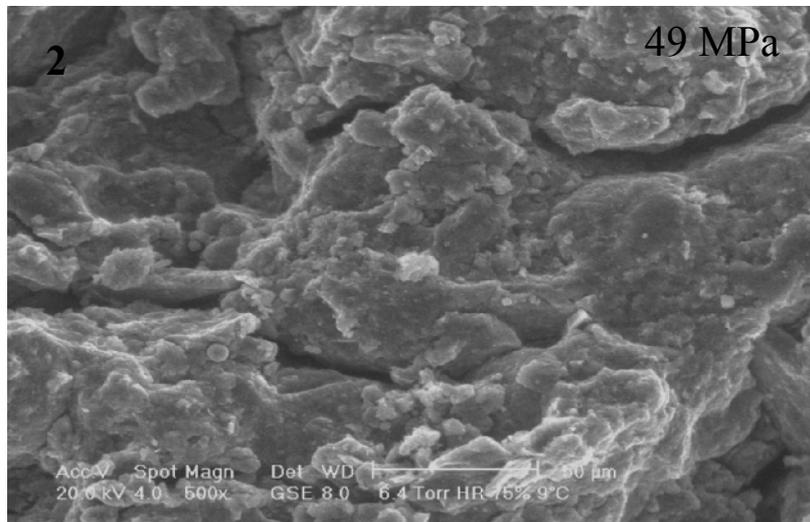
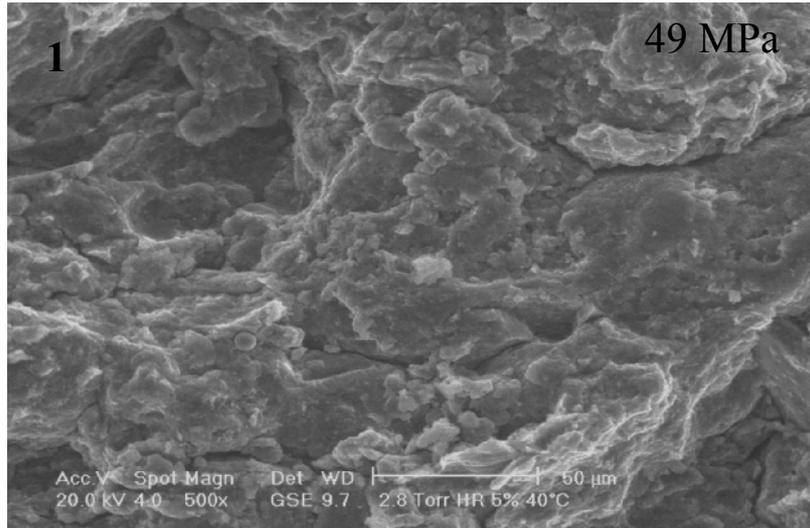


Figure 5.8 Cycle d'hydratation/ déshydratation. Ouverture des pores inter- agrégats de la bentonite MX80 compactée à 49 MPa. 1) Etat initial sec ; 2) Etat humide (Hr : 75% ; 3) Etat final sec.

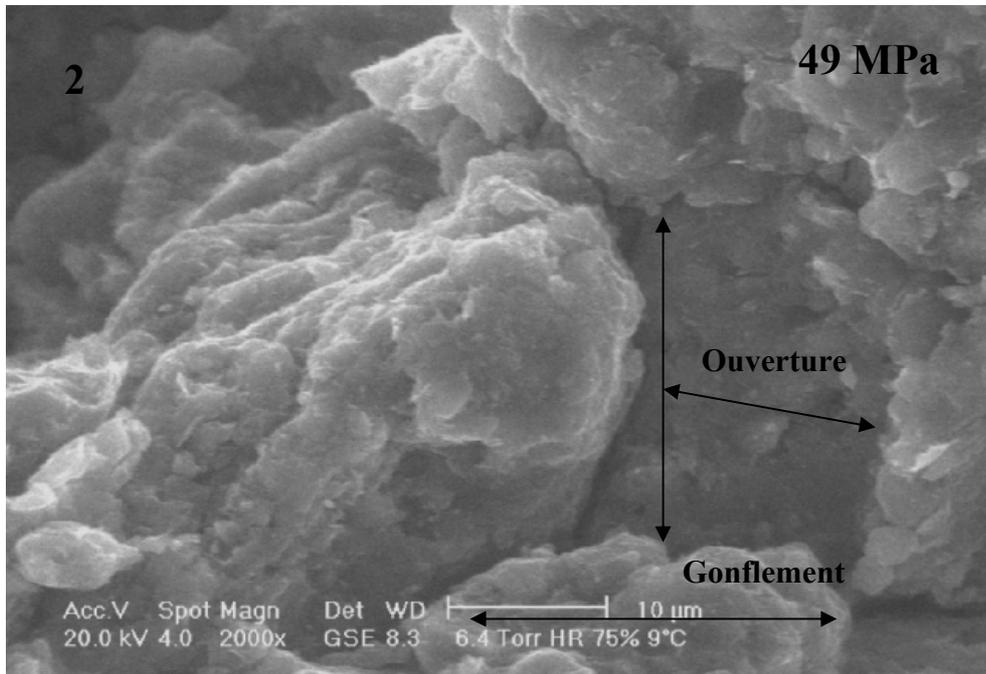
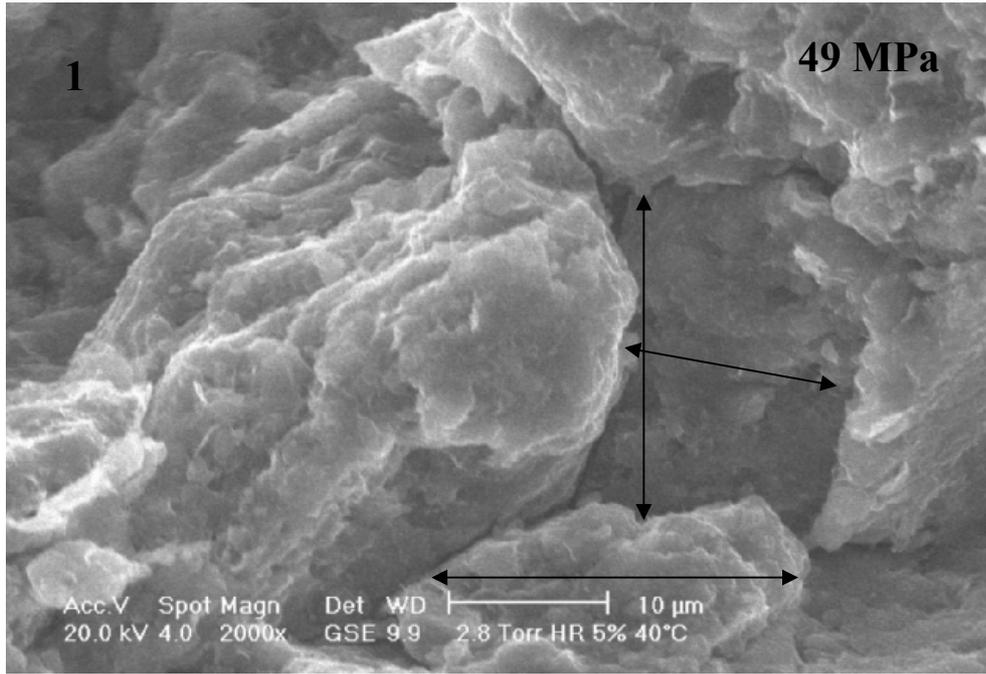


Figure 5.9 Comparaison entre l'état humide et l'état sec. Bentonite MX80 compactée à 49 MPa. 1) Etat sec (Hr : 5%) ; 2) Etat humide (Hr : 75%).

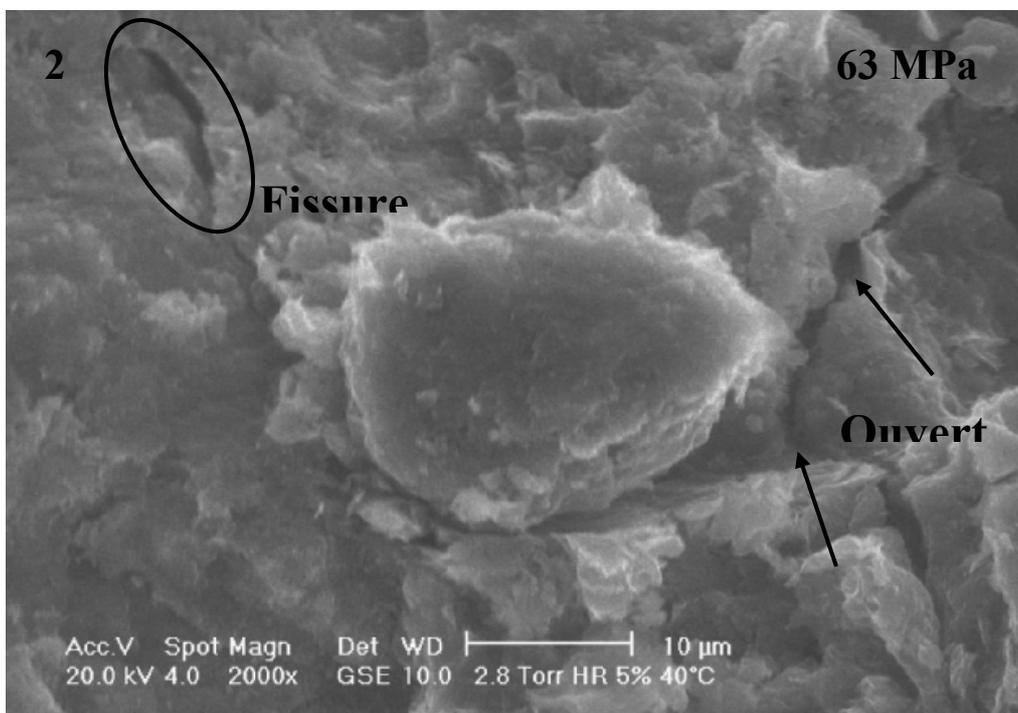
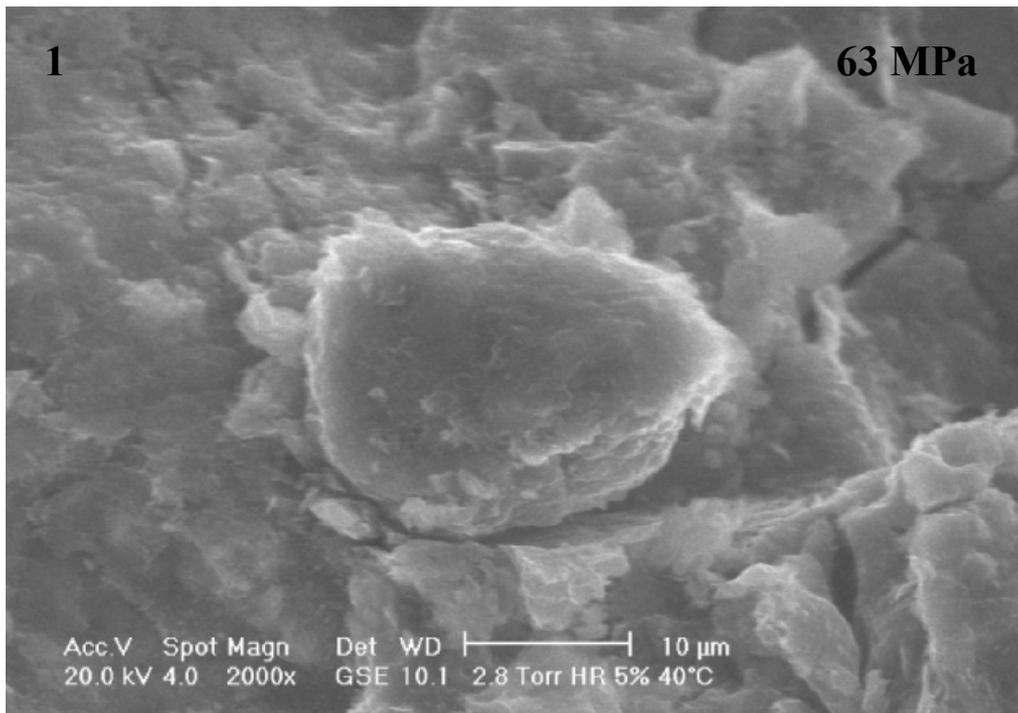


Figure 5.10 Cycle d'hydratation/ déshydratation. Ouverture des pores inter- agrégats et fissuration des agrégats de la bentonite MX80 compactée à 63 MPa. 1) Etat initial sec ; 2) Etat final sec.

## 5.4 Conclusion

L'étude de la bentonite MX80 compactée sous différentes pressions et soumise à un cycle d'hydratation et déshydratation a permis de mettre en évidence l'évolution texturale en fonction de la compaction

On a procédé selon deux approches: une étude à l'état sec en utilisant des techniques comme la porosimétrie au mercure, la méthode BET, le SEM, et une étude à l'état humide en utilisant l'ESEM et l'adsorption isotherme.

A l'état sec, la porosimétrie au mercure met en évidence une diminution de la taille des macropores et/ou mésopores avec une diminution significative de la porosité totale lorsque la densité apparente augmente. En revanche la compaction mécanique ne suffit pas pour altérer la microporosité.

A l'état humide, l'étude des isothermes d'adsorption d'eau montre que l'évolution de la teneur en eau reste inchangée lorsque la densité apparente augmente. Par contre la macroporosité évolue durant l'hydratation/ déshydratation (système déformable). Autrement dit, les forces de cohésion entre les agrégats induites par la compaction mécanique, sont dépassées à l'état humide. Ceci produit l'ouverture de pores inter- agrégats et parfois la fissuration des agrégats soumis à une très forte tension. L'ouverture de pores et la fissuration sont plus visibles lorsque la densité apparente augmente.

Les isothermes d'adsorption d'eau sont similaires quel que soit le degré de compaction ce qui indique également que la compaction mécanique a peu d'influence sur la microporosité et/ou mésoporosité tant que la surface spécifique est inchangée. En revanche il est à noter que la cinétique d'adsorption est fortement réduite au premier stade de compaction (21 Mpa) par rapport à l'état initial et elle diminue légèrement lorsque la pression de compaction augmente.

## CHAPITRE VI

### **Modifications structurales de l'argilite du Bassin de Paris lors de cycles d'hydratation/déshydratation d'eau.**

#### **6.1 Introduction**

En France, la formation du Callovo-Oxfordien du site de Bure(bassin parisien) aux confins des départements de la Haute-Marne et de la Meuse a été retenue pour étudier la faisabilité du stockage profond de déchets radioactifs. De ce fait, l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) a implanté un laboratoire souterrain expérimental (voir figure 5.1).

Des études réalisées par l' Andra montrent que la minéralogie de la roche « argilite » varie en fonction de la profondeur. Par exemple, dans les premiers 40 m du Callovo-Oxfordien les minéraux dominants sont le quartz et les carbonates (environ 35 et 40 % respectivement). La proportion argileuse dans ce cas est d'environ 15 %. En revanche la minéralogie du reste de la couche est dominée par les argiles (environ 40%). La proportion des minéraux accessoires (Feldspath, Pyrite, Hématite) reste toujours entre 7 et 11 % (Rousset, 2002; Rousset et al., 2001; Clauer et al., 1999).

Les minéraux argileux sont des phases silicatées très sensibles aux changements de température, de pression, de saturation en eau et de composition du fluide circulant dans le milieu. Un des premiers processus physiques, extrêmement rapide, est l'hydratation et/ou la déshydratation des argiles gonflantes. Il est par conséquent logique de penser qu'une présence dominante des argiles gonflantes dans le Callovo-Oxfordien est susceptible d'engendrer des modifications texturales de l'argilite et c'est ce que l'ESEM va permettre de mettre en évidence.

D'autres travaux mettant en œuvre des méthodes mécaniques ont montré que la résistance mécanique de l'argilite de l'Est est fortement réduite par une préalable immersion à l'eau (Bauer-Plaindoux et al., 1997). Cette diminution de résistance est principalement due à la sensibilité à l'eau de la roche. Le but de ce chapitre est d'évaluer visuellement la sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est en utilisant comme instrument d'observation la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) où les paramètres de contrôle sont la lithologie (face perpendiculaire et face parallèle) et la condensation/évaporation d'eau. Nous étudierons des échantillons de différentes compositions minéralogiques afin de voir l'influence de la teneur en argile gonflante sur les modifications texturales lors de l'hydratation et de la déshydratation. L'influence de l'orientation lithologique sera également abordé. Les échantillons choisis proviennent des forages HTM102 et EST104 réalisés par l' Andra. Cette étude a été réalisé en collaboration avec le programme d'action intégrée 98/IV du GdR FORPRO.

#### **6.2 Matériaux et méthodologie**

##### Localisation géographique

Trois des échantillons analysés proviennent du forage profond HTM102 réalisé par l' Andra et localisé au Nord du département de la Haute-Marne à 3 km au Sud du laboratoire souterrain (voir figure 6.1). Le forage EST104 est également représenté dans cette carte. En ce qui concerne le forage EST104 on a utilisé un seul échantillon.

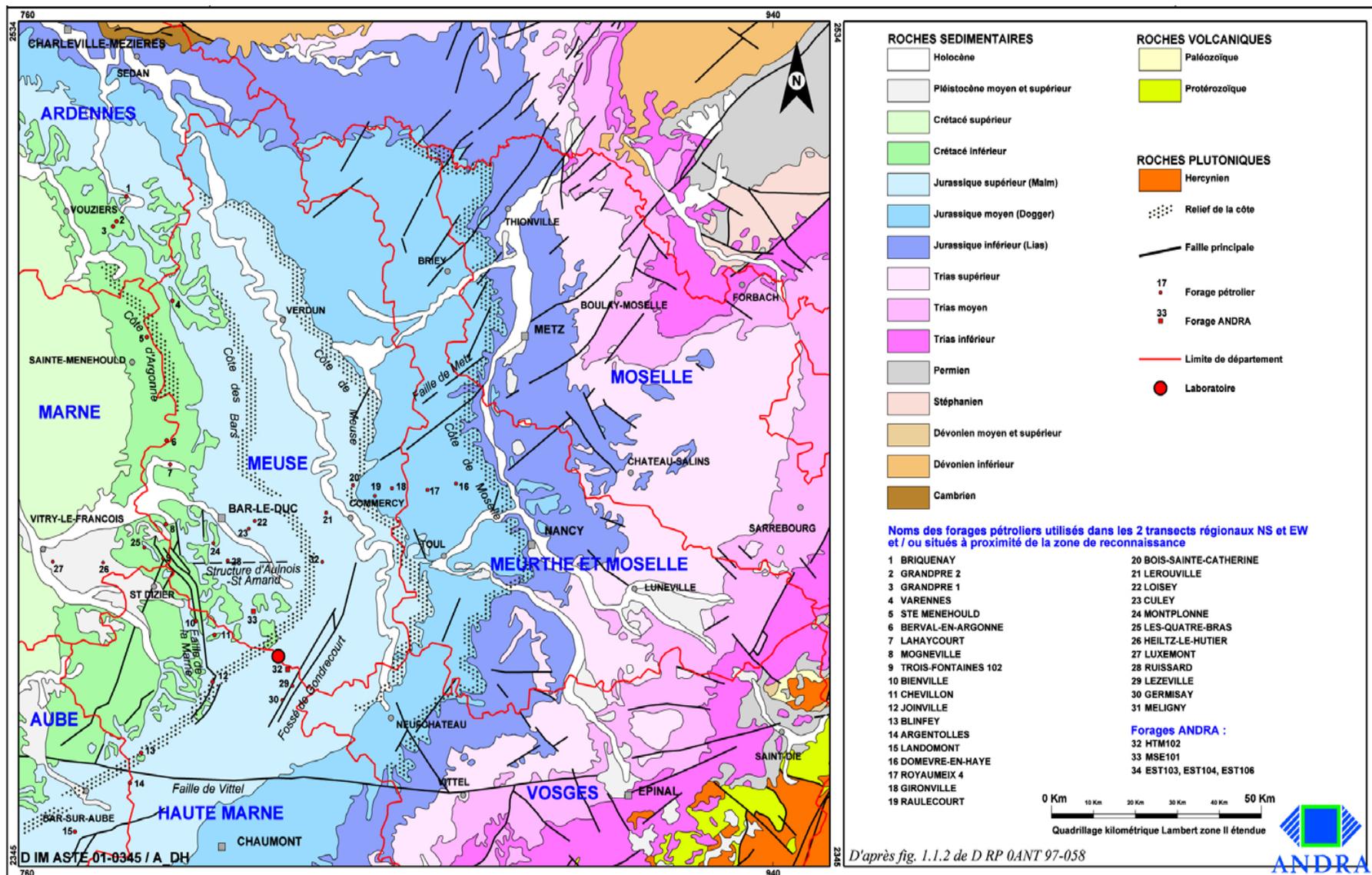


Figure 6.1 Carte géologique simplifiée de l'Est du bassin de Paris et localisation des forages HTM102 et HTM104

## Minéralogie des échantillons étudiés

La composition minéralogique de l'argilite du Callovo-Oxfordien du site de l'Est varie en fonction de la profondeur (Andra, 1996). De plus des études minéralogiques sur la fraction argileuse montrent un changement minéralogique à partir de 410 m de profondeur par la disparition des interstratifiés illite/ smectite et parfois l'apparition de la kaolinite (Pellenard, 1998; Rousset, 2002). La minéralogie ainsi que la profondeur de prélèvement des échantillons utilisés sont rapportées dans le tableau 6.1.

Echantillon	Sondage	Profondeur (m)	Composition (%)			
			Argiles	Carbonates	Quartz	Autres
HTM02618	HTM102	363	13	40	36	11
HTM983	HTM102	399	50	21	22	7
HTM80743	HTM102	466	55	16	21	8
EST2159	EST104	447	26	23	40	11

Tableau 6.1 Minéralogie de la roche totale. Argilite du Callovo-Oxfordien (Andra, 1996).

### Manipulation ESEM

Afin d'observer *in situ* la sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est, on a choisi des conditions opératoires de façon à obtenir des cycles instantanés de condensation/ évaporation d'eau dans l'ESEM.

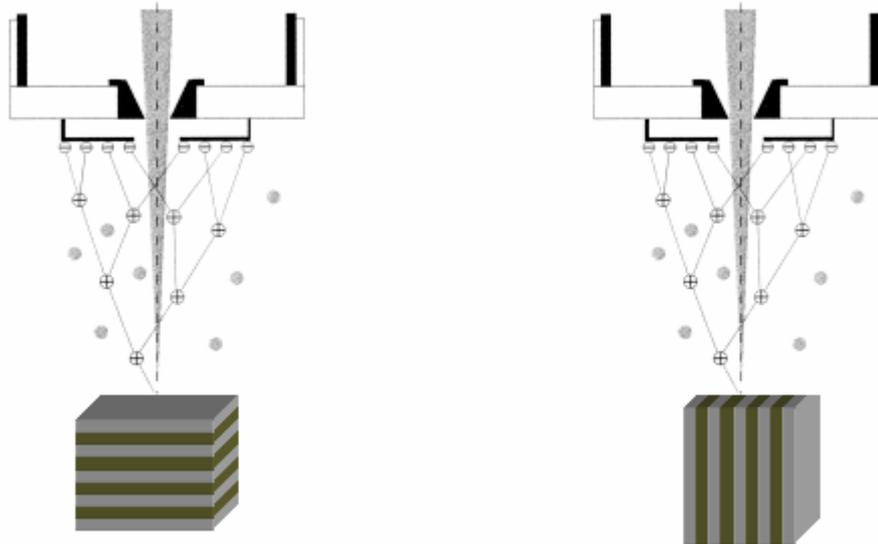
Les mêmes conditions ont été définies pour les différents échantillons, c'est-à-dire, une humidité relative de départ égale à 2.5 % (pression = 2.3 Torr et température = 50°C), puis condensation subite d'eau en dépassant légèrement les conditions de saturation d'eau (pression = 8.6 Torr et température = 8°C). Finalement pour compléter le cycle on ramène encore une fois l'échantillon aux conditions initiales (pression = 2.3 et température = 50°C). Cette opération est répétée trois fois.

Des images sont prises à différents grossissements tout au long du cycle de condensation/ évaporation d'eau ».

### Orientation des échantillons

Afin d'observer la sensibilité à l'eau de la roche suivant la lithologie et donc suivant la porosité liée à la lithologie, les échantillons ont été orientés de deux façons : de sorte qu'on obtienne une image d'une surface soit 1) parallèle à la lithologie soit 2) perpendiculaire à la lithologie (voir figure 6.2).

Les observations ont été faites sur des surfaces de cassure fraîche et pour des échantillons de faibles dimensions (4x4x2 mm) pour éviter de trop longues périodes de temps pour la condensation d'eau sur la surface.



Face parallèle à la lithologie

Face perpendiculaire à la lithologie

Figure 6.2 Schéma d'observation par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM). Argilite du Callovo-Oxfordien (Montes-Hernandez, 2002).

### 6.3 Analyse et discussion de résultats

Les résultats obtenus sur les 4 échantillons analysés montrent que la sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est dépend fortement de la composition minéralogique (voir figures 6.3, 6.4, 6.5 et 6.6). On peut dire que la sensibilité à l'eau augmente lorsque la proportion argileuse augmente. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats obtenus à partir des essais mécaniques (Bauer-Plaindoux et al., 1997).

Il apparaît que la face perpendiculaire à la lithologie est plus sensible à l'eau que la face parallèle parce que la porosité liée à la lithologie est plus directement accessible aux molécules d'eau. Dans ce cas il est aussi possible d'observer le gonflement des argiles gonflantes puisque elles sont orientées suivant la sédimentation (Voir figure 6.7 et 6.8). Il est vrai que la face parallèle à la lithologie est moins sensible à l'eau mais on observe néanmoins une agrégation/ désagrégation des particules fines (voir figure 6.9).

Une forte sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est, implique principalement la micro et méso fissuration, l'agrégation/ désagrégation de particules fines et éventuellement l'ouverture/ fermeture des pores et/ou fissures liée à la présence des argiles gonflantes (smectites).

Les modifications structurales sont mises en évidence sur la figure 6.3 (échantillon HTM80743, 466 m) et 6.4 (HTM983, 399 m). Sur la figure 6.3 on observe clairement l'évolution progressive d'une fracture en fonction du nombre de cycles de condensation/ évaporation d'eau. En revanche, sur la figure 6.4 on observe une micro et méso fissuration lors du premier cycle, puis une fermeture des fissures lors des deuxième et troisième cycles. Ceci s'observe pour l'ensemble des fissures hormis celles qui se sont développées autour d'un minéral rigide de taille assez importante.

Ce comportement de fissuration différent entre les deux échantillons (HTM80743 et HTM983) semble être dû à la minéralogie : bien que la minéralogie de la roche totale soit similaire dans les deux cas (tableau 6.1) celle de la fraction argileuse est différente; en effet l'échantillon « HTM80743, 466 m » (figure 6.3) est très riche en kaolinite et illite et ne présente qu'une faible proportion d'interstratifiés illite/smectite. En revanche, l'échantillon « HTM983, 399 m » (figure 6.4) est très riche en interstratifiés illite/smectite (Pellenard, 1998). Des proportions différentes de minéraux gonflants pourraient fortement modifier le comportement de fissuration lors de cycles d'hydratation/déshydratation.

La figure 6.4 met également en évidence le fait que la présence de minéraux rigides de grande taille dans une matrice argileuse pourraient favoriser la fissuration.

Les échantillons « HTM02618, 363 m » et « EST2159, 447 m » sont peu sensibles aux cycles de condensation/ évaporation d'eau rapides (voir figures 6.5 et 6.6). Ceci est probablement dû aux fortes proportions de carbonates et quartz qui "protègent" les minéraux argileux de l'hydratation. Il faut remarquer que lorsque l'échantillon « EST2159, 447 m » est soumis à la condensation d'eau et est ensuite maintenu quelques heures à 100 % d'humidité relative on observe le gonflement des smectites et après évaporation de l'eau superficielle, des petites fissurations sont observées.

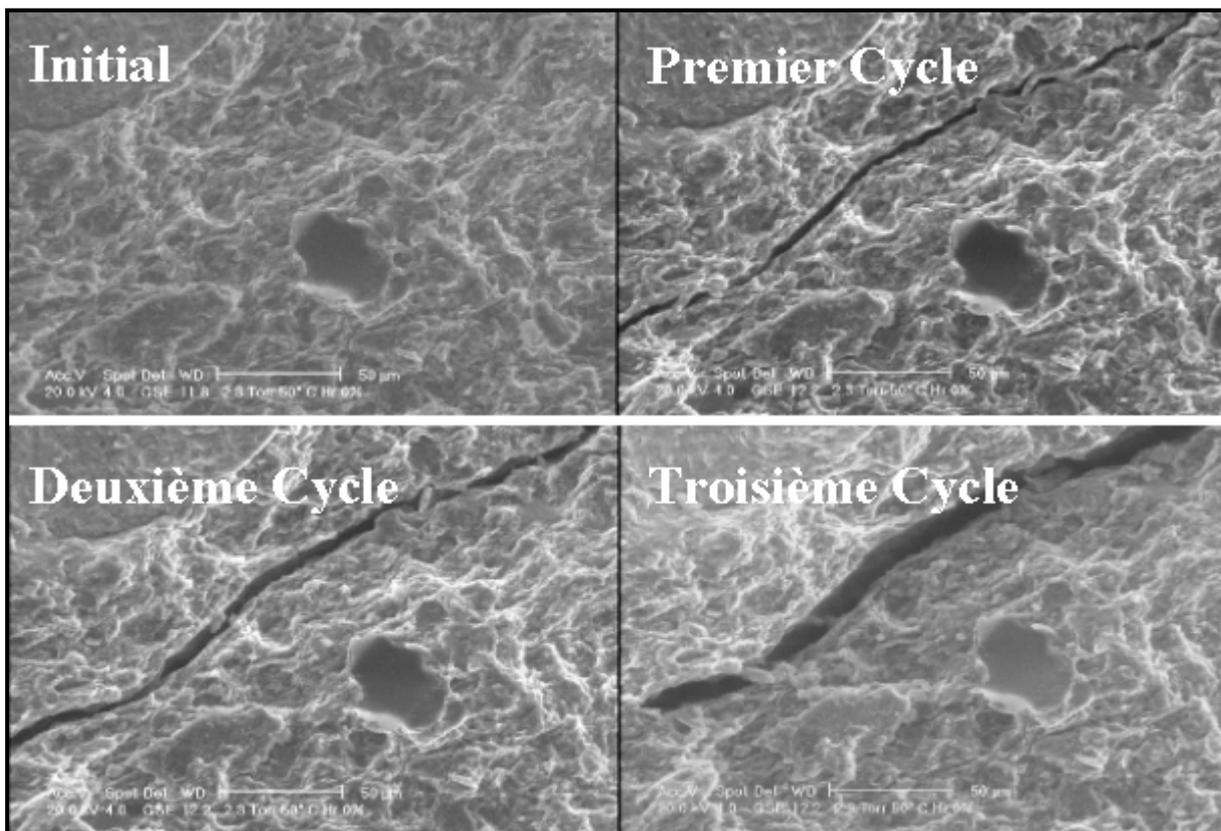


Figure 6.3 Evolution d'une fracture en fonction du nombre de cycles de condensation/ évaporation d'eau dans l'ESEM. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite HTM80743, 466 m ».

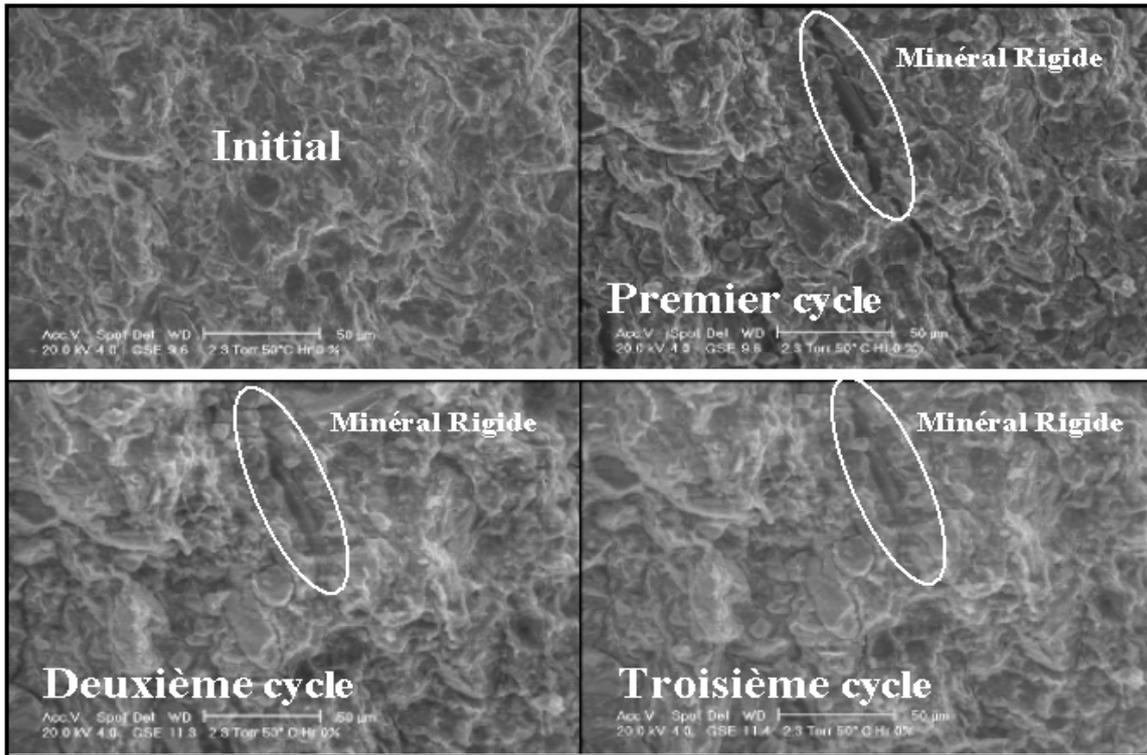


Figure 6.4 Développement et fermeture partielle des fissures. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite HTM983, 399 m ».

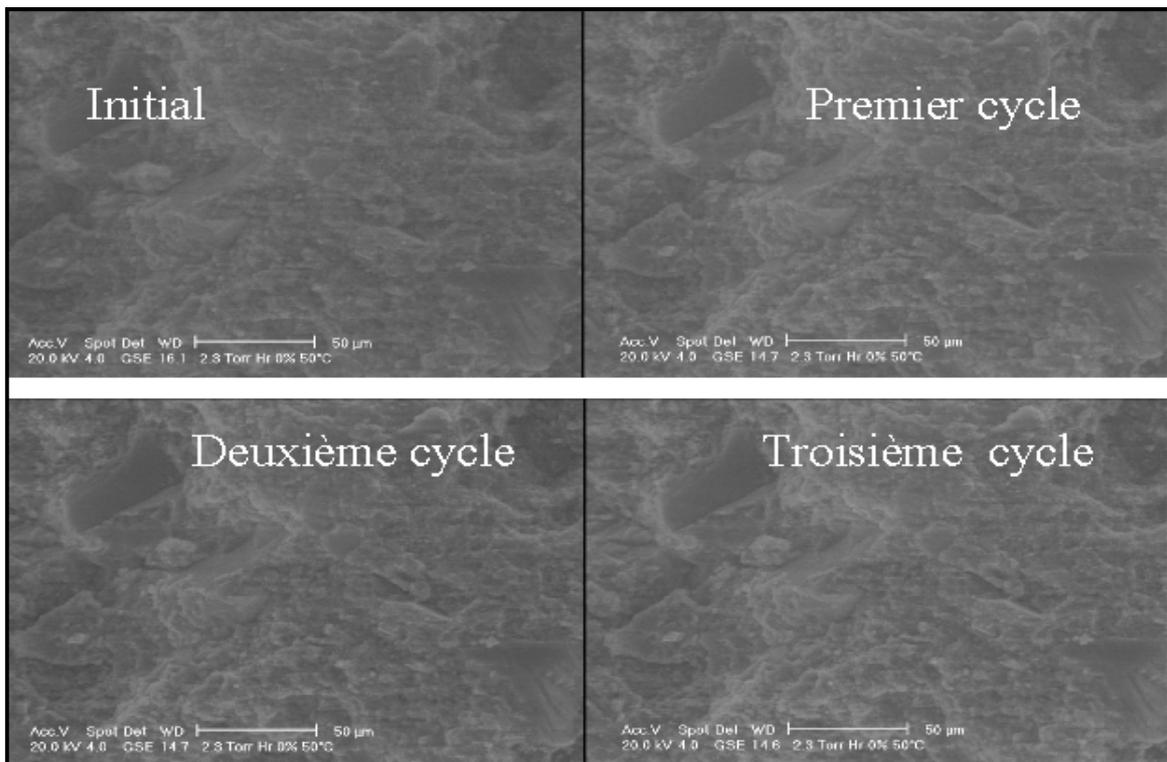


Figure 6.5 Echantillon très peu sensible aux cycles de condensation/ évaporation d'eau. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite HTM02618, 363 m ».

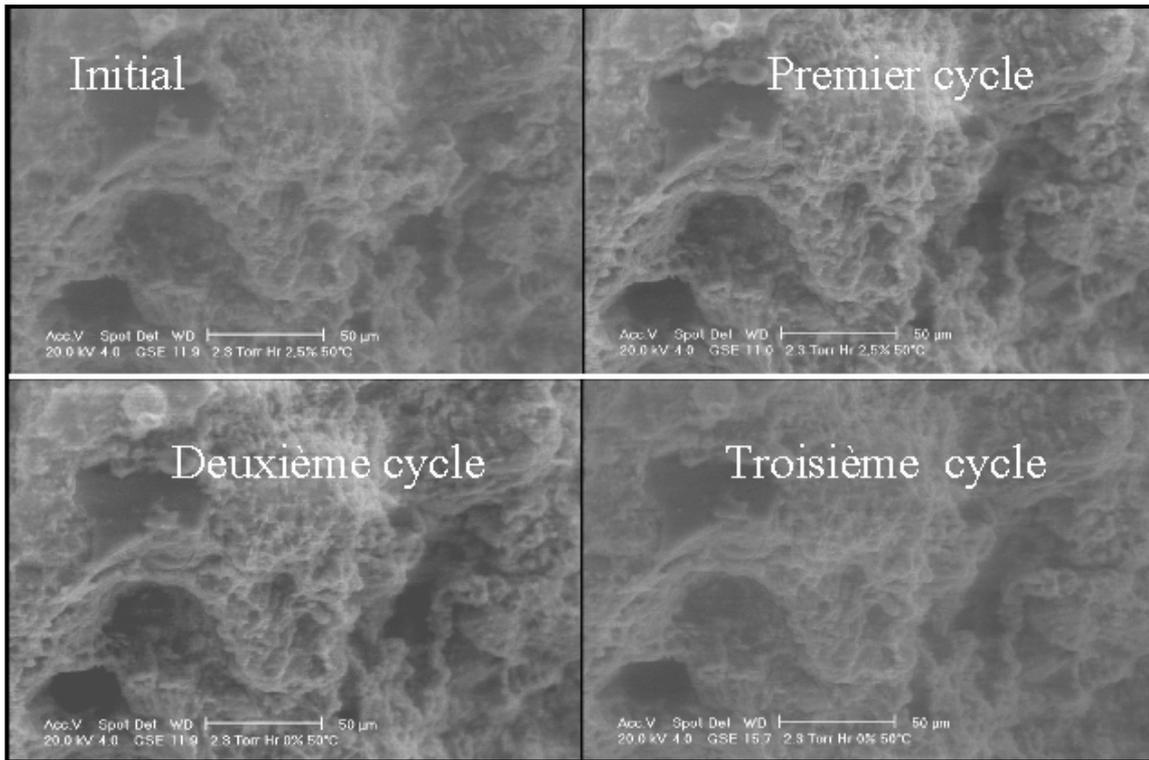


Figure 6.6 Echantillon très peu sensible aux cycles de condensation/ évaporation d'eau. Face perpendiculaire à la lithologie « Argilite EST2159, 447 m ».

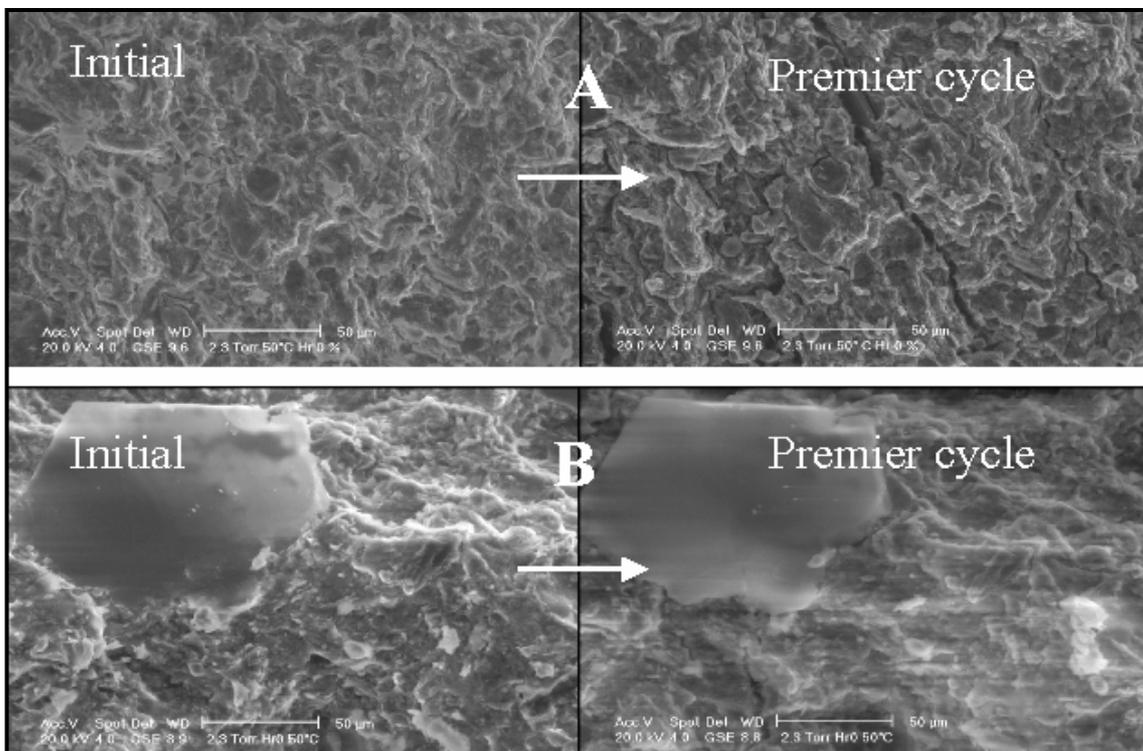


Figure 6.7 Face perpendiculaire à la lithologie plus sensible à l'eau que la face parallèle. A) Face perpendiculaire à la lithologie; B) Face parallèle à la lithologie. Echantillon « HTM983, 399 m ».

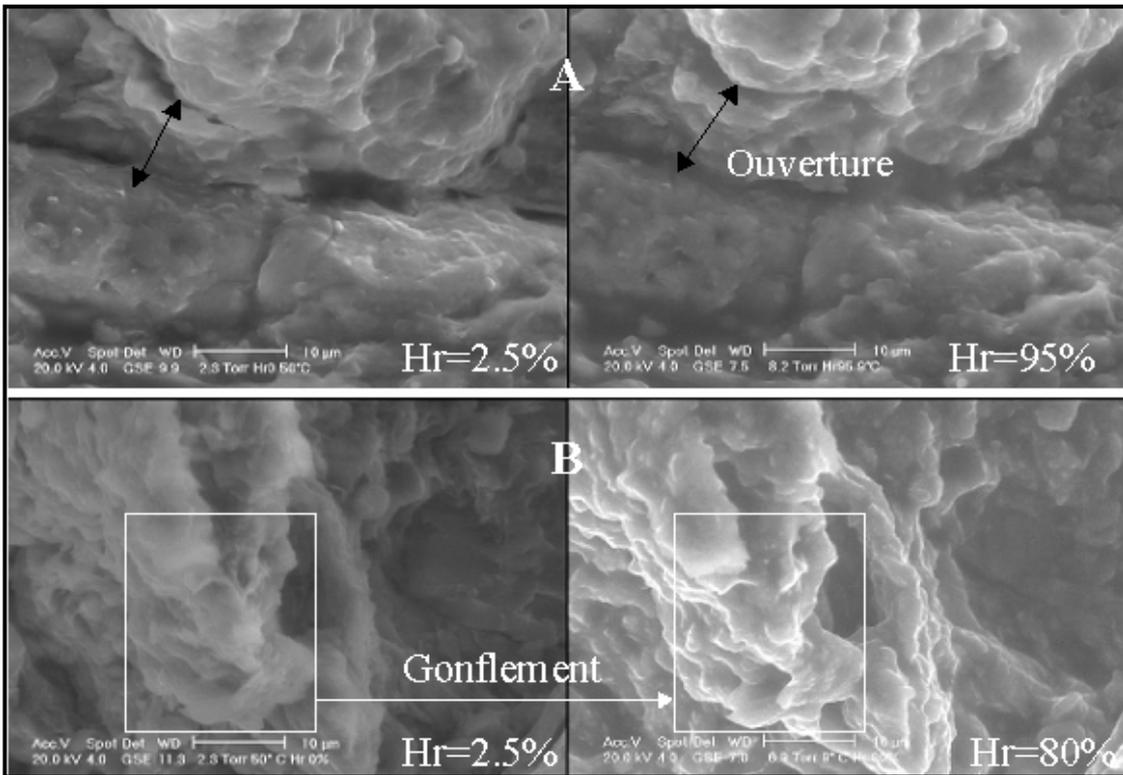


Figure 6.8 Ouverture de pores et gonflement à l'état humide. A) Face parallèle à la lithologie ; B) Face perpendiculaire à la lithologie. Echantillon « HTM983, 399 m ».

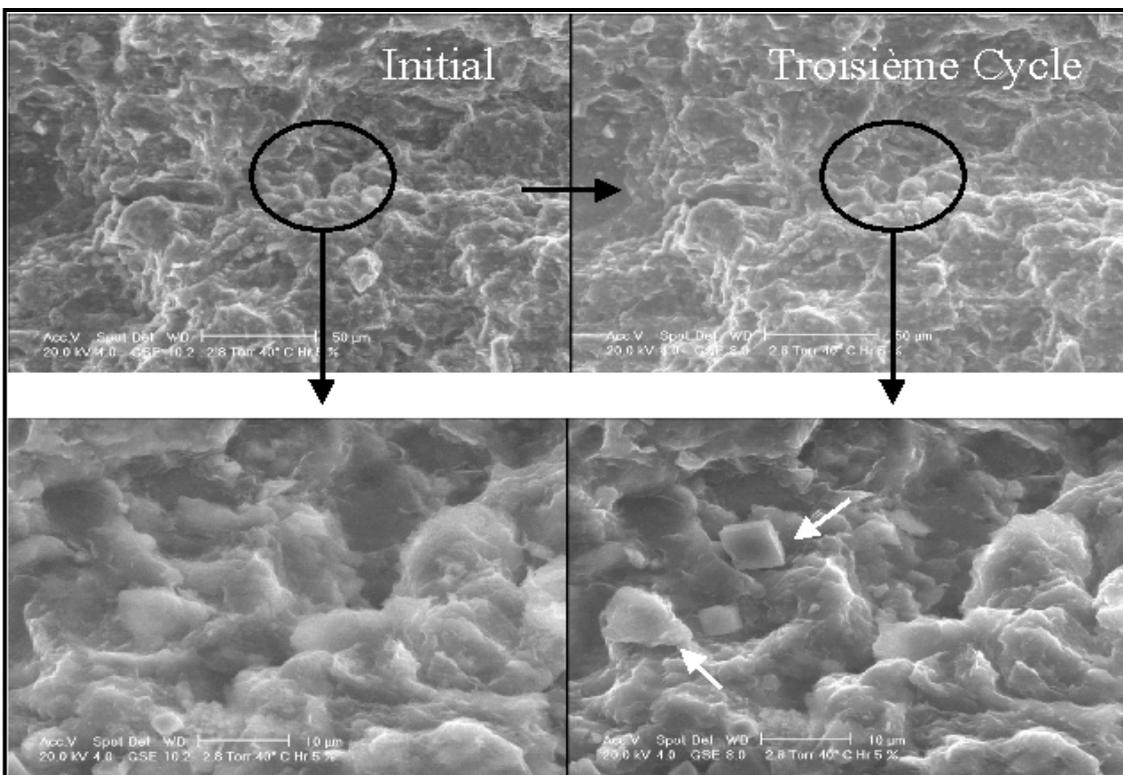


Figure 6.9 Agrégation/ désagrégation des particules fines. Face parallèle à la lithologie « HTM80743, 466 m »

## 6.4 Conclusion

L'utilisation de la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) nous a permis d'évaluer qualitativement la sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est en utilisant comme facteur d'altération les cycles de condensation/ évaporation d'eau. On a mis en évidence que la sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est dépend directement de la composition minéralogique. En effet, elle augmente lorsque la proportion argileuse augmente et est marquée par la micro et méso fissuration, l'agrégation/ désagrégation de particules fines, le gonflement et l'ouverture/ fermeture de pores et/ou fissures.

Par ailleurs on a constaté que la fissuration peut être partiellement réversible ou irréversible après quelques cycles de condensation/ évaporation d'eau et qu'elle dépend de la famille argileuse contenue dans la roche. En effet on a vérifié que la présence dominante de smectites dans l'argilite favorise l'ouverture/ fermeture de fissures. En revanche la présence des minéraux rigides de grande taille favorise seulement la fissuration.

A l'état humide, le gonflement de la smectite est visible « face perpendiculaire à la lithologie » mais il semble être bloqué par la sédimentation naturelle de la roche « face parallèle à la lithologie ».

Cette étude qualitative nous permet de conclure que la sensibilité à l'eau de l'argilite du site de l'Est dépend de la composition minéralogique mais aussi de la famille argileuse présente dans la roche, de la structure poreuse et de la granulométrie.

## Conclusion générale

Le microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) est un outil de nouvelle génération qui présente l'avantage de pouvoir étudier des matériaux hydratés. Plusieurs travaux sur des échantillons géologiques sont décrits dans la littérature mais très peu ont été consacrés aux matériaux très riches en argiles. Ce travail représente par conséquent la première étude par ESEM d'argilites. En ce qui concerne la bentonite, quelques auteurs ont utilisé l'ESEM pour décrire la bentonite à différents stades d'hydratation. Nous proposons ici des observations *in situ* et une étude plus complète de l'évolution du gonflement d'une bentonite en fonction de l'humidité relative.

Avec comme outil de base l'ESEM, ce travail a pour buts principaux :

- 5) Présenter une nouvelle approche pour estimer le potentiel de gonflement/dégonflement de la bentonite MX80 brute et échangée (étude cinétique et étude à l'équilibre).
- 6) Etudier la sorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée, à températures et humidités relatives contrôlées (étude cinétique et étude à l'équilibre) avec comme méthode complémentaire la sorption isotherme.
- 7) Etudier la texture en conditions sèches et humides de la bentonite MX80 pressée à différents taux de compaction avec comme techniques analytiques complémentaires, le MEB conventionnel, la porosimétrie au mercure, le BET, la sorption isotherme
- 8) Etudier l'influence de la condensation/ évaporation instantanée d'eau sur les argilites du site de Bure (Meuse/ Haute Marne, France).

Avant toute étude, la première phase de ce projet de thèse a été de définir les différentes procédures et conditions de travail en microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) applicables aux système eau-argile. Cette première phase de mise au point, qui a nécessité de multiples essais, a permis de définir les conditions limites de travail dans le cas des argiles ainsi que les précautions d'opération permettant d'assurer la reproductibilité des mesures.

Il est possible de combiner les conditions de températures au niveau de l'échantillon à l'aide de la platine de refroidissement « Platine Peltier » avec les conditions de pression dans la chambre de l'ESEM; il existe ainsi trois « chemins différents » pour condenser l'eau, hydrater ou sécher un échantillon dans la chambre de l'ESEM :

- 1) Température fixe et pression variable
- 2) Variation simultanée de la pression et de la température
- 3) Pression fixe et température variable

Les trois possibilités peuvent être envisagées sans difficulté et avec une bonne optimisation de l'image mais toutes ne garantissent pas l'efficacité et la reproductibilité des manipulations. Après plusieurs séries de tests on a pu établir que la meilleure option est de fixer une température et donc de suivre une évolution de séchage, d'hydratation ou de condensation en changeant la pression. La raison de ce choix se base sur les faits suivants :

- le volume de la chambre est très grand par rapport à celui de l'échantillon,

- la pression est conditionnée au niveau de l'ensemble de la chambre alors que la température l'est au niveau de l'échantillon.

En effet, après modification des conditions, on atteint plus rapidement un équilibrage de la pression dans l'ensemble de la chambre que de la température de l'échantillon. Ceci signifie que l'humidité relative considérée dans un diagramme pression-température de l'eau est plus proche de la réalité quand on modifie la pression plutôt que la température.

Les procédures de travail à l'ESEM étant définies, il a été possible de procéder aux études des interactions eau-argiles de façon statique et dynamiques.

### 1) Estimation du potentiel de gonflement/ dégonflement à l'échelle agrégat de la bentonite MX80 brute

Les résultats obtenus dans ce travail mettent en évidence que le microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) est un outil très appréciable pour étudier les interactions eau-argile à différentes conditions d'hydratation.

Grâce au couplage ESEM-Analyse Digitale d'Image il a été possible de suivre *in situ* **l'évolution du gonflement/ dégonflement** à l'échelle de l'agrégat en fonction de l'humidité relative, et de la quantifier par l'estimation des surfaces sur des photos prises à l'équilibre (isothermes). De même la **cinétique de gonflement/ dégonflement** de la bentonite a été quantifiée à l'aide de photos prises en fonction du temps (étude cinétique).

Ainsi :

- le couplage ESEM-Analyse Digitale d'Images est une bonne approche pour étudier la cinétique de gonflement/dégonflement des matériaux argileux à différentes humidités relatives. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux méthodes mécaniques et d'imbibition, est la rapidité d'obtention des résultats qualitatifs (photos) et quantitatifs (2D).
- cette technique nous permet d'obtenir une information sur l'isotropie de gonflement au moins dans les dimensions X-Y, ce qui n'est pas possible dans la majorité des méthodes mécaniques car elles sont conditionnées à des mesures dans une seule dimension (mis à part les méthodes tri-axiales peu souvent utilisées). Par contre, cette méthode est limitée aux mesures de gonflement libre sur les poudres à l'échelle de l'agrégat.

L'approche cinétique nous a permis d'identifier trois étapes de gonflement :

- l'étape de relâchement, c'est à dire, une étape dans laquelle le gonflement n'est pas appréciable. On suppose que dans cette étape initiale il y a adsorption d'eau qui n'engendre pas de gonflement et même parfois, peut engendrer une contraction de l'agrégat, vraisemblablement par un réarrangement complexe des particules qui constituent l'agrégat,
- l'étape de gonflement: cette étape comprend une phase d'expansion très rapide de l'agrégat pendant un temps court, puis elle diminue graduellement jusqu'à une limite asymptotique au temps,
- la dernière étape correspond à un stade où l'agrégat est sursaturé en eau à une humidité appelée humidité critique. Dans ce cas, le gonflement est dit illimité et le plus souvent les forces de cohésion de l'agrégat sont dépassées par les forces de répulsion amenées par l'hydratation en provoquant la rupture et/ou déformation de l'agrégat ou simplement la désagrégation des particules.

Afin de décrire physiquement **l'étape de gonflement** on a utilisé un modèle cinétique de premier ordre ( $\frac{dV_s}{dt} = k(V_{sM} - V_s)$ ), pour lequel les données ajustées sont en très bonne

corrélation avec les données expérimentales. Ce modèle cinétique montre que:

- le coefficient de gonflement «  $k$  », dépend fortement de la taille de l'agrégat mais beaucoup moins de l'humidité relative. Les effets de la nature du cation compensateur et de la composition de l'argile n'ont pas été étudiés ici.
- en revanche, le gonflement maximum «  $S_M$  » ne dépend pas de la taille de l'agrégat sauf si elle est inférieure à  $1000 \mu\text{m}^2$ , mais il dépend de l'humidité relative.
- il est possible d'estimer le temps de démarrage de gonflement «  $t_0$  », c'est à dire, le temps à partir duquel commence la deuxième étape de gonflement. Ce paramètre dépend de l'humidité relative.

La **cinétique de dégonflement** se développe en une seule étape et elle a été modélisée par une équation cinétique de premier ordre:  $\frac{dV_s}{dt} = -k_D V_s$ .

Enfin, ces deux modèles cinétiques nous ont permis d'estimer graphiquement que la vitesse de gonflement est beaucoup plus faible que la vitesse de dégonflement.

## 2) Etude de la sorption d'eau de la bentonite MX80 brute et échangée à températures et humidités relatives contrôlées. Rôle des cations compensateurs de charge (Na, Li, K, Ca, Mg)

Deux types d'études ont été envisagés :

- une étude cinétique où les paramètres de contrôle ont été, l'humidité relative, la température de séchage de l'échantillon, la masse de l'échantillon et la nature de cation compensateur.
- une étude à l'équilibre, par l'établissement d'isothermes d'adsorption d'eau à l'aide d'un dispositif de sorption isotherme d'eau en conditions atmosphériques.

Les isothermes de gonflement/ dégonflement ont permis de mettre en évidence l'influence du cation compensateur sur le potentiel de gonflement/dégonflement de la bentonite MX80.

Les points suivants ressortent en particulier:

- la bentonite lithique a un très fort potentiel d'adsorption d'eau, mais celui-ci n'est pas proportionnel au potentiel de gonflement.
- en revanche, la bentonite sodique a un très fort potentiel d'adsorption d'eau et aussi un très fort potentiel de gonflement.
- la bentonite MX80 échangée avec des cations divalents présente un comportement complexe, puisqu'elle gonfle légèrement plus que la bentonite sodique aux faibles humidités relatives (<50), mais moins aux humidités relatives plus fortes (>50).
- il y a un phénomène d'hystérésis entre le gonflement et le dégonflement qui peut être dû à un piégeage de l'eau. Ce phénomène peut être aussi dû à la déformation irréversible de l'agrégat après la saturation en eau.

Un modèle cinétique de deuxième ordre ( $\frac{dW}{dt} = k_a(W_M - W)^2$ ) a été établi. Il montre que la cinétique d'adsorption d'eau de la bentonite MX80 :

- dépend directement de l'humidité relative, de la masse de l'échantillon et du cation compensateur
- ne dépend pas de la température de séchage de l'échantillon sauf si celle est extrêmement élevée (par ex. 500 °C).

La cinétique de désorption d'eau, également modélisée par une équation cinétique de deuxième ordre ( $\frac{dW}{dt} = -k_d W^2$ ), ne semble en revanche, pas être dépendante de l'humidité relative.

La comparaison graphique entre les courbes d'adsorption et les courbes de désorption, a montré que la vitesse de désorption d'eau de la bentonite MX80 est largement plus forte que celle de l'adsorption quelle que soit l'humidité relative.

Les isothermes expérimentales ont été ajustées par le modèle de D'Arcy Watt, afin d'être comparées et classées (classification établie par l'IUPAC). Il ressort de cette comparaison que :

- la bentonite échangée avec des cations divalents (Ca et Mg) est de type II, où on observe une très forte adsorption d'eau aux faibles humidités relatives (<50%) du fait de la formation d'une double couche d'eau autour des cations divalents et une adsorption d'eau importante aux humidités relatives fortes (>50%)
- la bentonite échangée avec des cations monovalents (Li, Na, K) est de type III qui décrit les isothermes avec faible interaction solide- fluide ; on observe une faible adsorption d'eau aux faibles humidités relatives (<50) et la quantité d'eau adsorbée aux fortes humidités (>50%) augmente très fortement en particulier pour la bentonite échangée avec des cations monovalents de petite taille (Li et Na) jusqu'à la saturation et/ou la sursaturation en eau.

Enfin, le couplage ESEM-ADI et la sorption isotherme, nous ont permis de mettre en évidence qu'il existe une proportionnalité directe entre la teneur en eau et le potentiel de gonflement. Un paramètre de proportionnalité «  $m_g$  », a été défini et estimé par régression linéaire; il peut s'interpréter comme la proportion d'eau adsorbée qui engendre un gonflement, c'est à dire une augmentation de volume.

### **3) Etude de la texture en conditions sèches et humides de la bentonite MX80 pressée à différents taux de compaction**

Cette étude concerne le problème de l'efficacité de la barrière argileuse contre la migration de polluants, dans les sites de stockage profond de déchets radioactifs. Nous proposons ici des observations à l'ESEM de bentonite MX80 compactée et soumise à l'hydratation et la déshydratation afin d'étudier les variations texturales en fonction de la compaction.

De la bentonite a donc été compactée à différent taux de compaction (21, 35,49 et 63 MPa) et caractérisée en conditions sèches et humides. Des techniques analytiques ont été utilisées en complément des données ESEM : la porosimétrie au mercure, la microscopie à balayage conventionnel et la méthode BET ont été utilisées pour l'étude en conditions sèches ; la sorption isotherme d'eau a été utilisée en complément de l'ESEM pour l'étude en conditions humides.

L'ESEM est dans ce travail, un outil permettant d'observer l'évolution morphologique du réseau poreux (macroporosité) de la bentonite au cours de l'hydratation/ déshydratation. Les différentes approches analytiques apportent les éléments suivants:

A l'état sec:

- la porosimétrie au mercure met en évidence une diminution de la taille des macropores et/ou mésopores avec une diminution significative de la porosité totale lorsque la densité apparente augmente
- en revanche la compaction mécanique ne suffit pas pour altérer la microporosité.

A l'état humide:

- l'étude des isothermes d'adsorption d'eau montre que l'évolution de la teneur en eau reste inchangée lorsque la densité apparente augmente.
- par contre la macroporosité évolue durant l'hydratation/ déshydratation (système déformable). Autrement dit, les forces de cohésion entre les agrégats, induites par la compaction mécanique, sont dépassées à l'état humide. Ceci produit l'ouverture de pores inter-agrégats et parfois la fissuration des agrégats soumis à une très forte tension.
- l'ouverture de pores et la fissuration sont plus visibles lorsque la densité apparente augmente.
- Les isothermes d'adsorption d'eau sont similaires quel que soit le degré de compaction ce qui indique également que la compaction mécanique a peu d'influence sur la microporosité et/ou mésoporosité tant que la surface spécifique est inchangée.
- en revanche il est à noter que la cinétique d'adsorption est fortement réduite au premier stade de compaction (21 Mpa) par rapport à l'état initial et elle diminue légèrement lorsque la pression de compaction augmente.

#### **4) Etude de l'influence de la condensation/ évaporation instantanée d'eau sur les argilites « site de l'Est, France » (étude de sensibilité à l'eau).**

Les échantillons étudiés ici proviennent de la formation Callovo-Oxfordien « Bassin Parisien », laquelle a été proposée comme site de stockage de déchets radioactifs. On étudie qualitativement la « sensibilité » à l'eau des argilites « roches argileuses » en utilisant comme facteur d'altération les cycles de condensation/ évaporation d'eau, lesquels sont contrôlés dans la chambre de l'ESEM.

Cette sensibilité à l'eau de l'argilite du Callovo-Oxfordien dépend directement de la composition minéralogique. En effet, elle augmente lorsque la proportion argileuse augmente et est marquée par la micro et méso fissuration, l'agrégation/ désagrégation de particules fines, le gonflement et l'ouverture/ fermeture de pores et/ou fissures. Par ailleurs on a constaté que la fissuration peut être partiellement réversible ou irréversible après quelques cycles de condensation/ évaporation d'eau et qu'elle dépend de la famille argileuse contenue dans la roche. En effet on a vérifié que la présence dominante de smectites dans l'argilite favorise l'ouverture/ fermeture de fissures. En revanche la présence des minéraux rigides de grande taille favorise seulement la fissuration. A l'état humide, le gonflement de la smectite est visible « face perpendiculaire à la lithologie » mais il semble être bloqué par la sédimentation naturelle de la roche « face parallèle à la lithologie ». Cette étude qualitative nous permet de conclure que la sensibilité à l'eau de l'argilite de la formation du Callovo-Oxfordien dépend de la composition minéralogique mais aussi de la famille argileuse présente dans la roche, de la structure poreuse et de la granulométrie.

## Perspectives

Quelques aspects des interactions eau-argiles ont été abordés dans ce mémoire et nous montrent les multiples possibilités d'études offertes par l'ESEM dans ce domaine. Il y a actuellement des limitations de cette approche pour l'étude des agrégats, notamment en ce qui concerne le stade de saturation en eau. Cependant, les résultats obtenus nous permettent d'éclairer certaines voies d'études fondamentales qu'il serait utile de poursuivre comme par exemple:

- a) L'étude du potentiel de gonflement des argiles en suspension afin de lier la taille des particules dispersées avec le gonflement et éventuellement avec la viscosité de la suspension. Ceci impliquerait d'observer à l'ESEM des particules plus ou moins isolées et permettrait de se rapprocher de l'état de saturation en eau.
- b) L'ajout d'équipements complémentaires comme le microinjecteur devrait permettre de travailler avec des fluides différents de l'eau "pure" et ainsi de réaliser des expériences en mode dynamique sur l'interaction fluide-argile. Ceci permettrait de simuler des conditions de milieux plus variables.
- c) En ce qui concerne les problèmes de stockage de déchets radioactifs il serait intéressant de poursuivre l'étude préliminaire présentée au chapitre V, et d'observer à l'ESEM de quelle façon se modifie le réseau poreux (macropores) et/ou la phase solide de la bentonite MX80 densifiée industriellement.

## BIBLIOGRAPHIE

- Akin S., Schembre J. M., Bhat S. K., Kavscek A. R., (2000). « Spontaneous characteristics of diatomite », *Journal of Petroleum Science and Engineering* 25, p. 149-165.
- Al-Mukhtar Muzahim, (1999). « Une argile modèle pour l'étude du gonflement des sols argileux : la laponite-Na de synthèse », *Académie des sciences/ Elsevier, Paris*, p. 239-242.
- Al-Rawas Amer A., (1988). « Geological and engineering characteristics of expansive soils and rocks in northern Oman », *Engineering Geology* 50, p. 267-281.
- Al-Rawas Amer A., (1999). « The factors controlling the expansive nature of the soils and rocks of northern Oman », *Engineering Geology* 53, p. 327-350.
- ANDRA, (2001). *Référentiel Matériaux, Tome 2, Les matériaux argileux. Rapport ANDRA/C.RP.AMAT.*
- ANDRA, (1996). *Renseignements d'ordre géologique et géophysique disponibles quant au caractère favorable des formations à étudier. Rapport ANDRA/DIR/96/1138.*
- Aranovich G. and Donohue M. D., (1995). « Adsorption isotherms for microporous adsorbents », *Carbon* Vol. 33, No. 10, p. 1369-1375.
- Aranovich G. and Donohue M. D., (1998). « Adsorption hysteresis in porous solids », *Journal of Colloid and Interface Science* 205, p. 121-130.
- Aranovich G. and Donohue M. D., (1998). « Analysis of adsorption isotherms : Lattice Theory predictions, classification of isotherms for gas-solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior », *Journal Of Colloid and Interface Science* 200. P. 273-290.
- Aranovich G. and Donohue M. D., (2000). « Vapor adsorption on microporous adsorbents », *Carbon* 38, p. 701-708.
- Baker J. C., (1993). « *ESEM study of authigenic chlorite acid sensitivity in sandstone reservoirs* », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 8, 269-277 Elsevier Sciences Publishers, Amsterdam.
- Baker J. C., (1995). « *ESEM study of osmotic swelling of bentonite from Radzionkow (Poland)* ». *Applied Clay Science* 9, p465-469 Elsevier Sciences Publishers, Amsterdam.
- Barret P., (1973). *Cinétique Hétérogène* Ed. Gauthier- Villars, 571p
- Barrow G. M., (1988). *Physical chemistry*. Mc Graw-Hill Book Co., 825p.
- Basma A.A., Al-Homoud A.S, Husein Malkawi A.I., and Al-Bashabsheh M.A., (1996). « Swelling-shrinkage behavior of natural expansive clays », *Applied Clay Science* 11, p. 211-227.

- Bauer-Plaindoux C., Tessier D. et Ghoreychi M., (1997). « Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées : Importance de la relation calcite- argile », Académie des sciences/ Elsevier, Paris, p. 231-237.
- Bauer-Plaindoux C., (1988). « Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées : Importance de la relation calcite-argile », Académie de Sciences 326, p. 231-237.
- Bennett P.C., Hiebert F.K., Wan Joo Choi, (1996). « Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum- contaminated groundwater », Chemical Geology 132, p. 45-53.
- Berend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L. J., Masion A., Thomas F., (1995). « Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 2 : The  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$  exchanged forms », Clays Clay Miner. 43, p. 324-336.
- Bizot H., (1983). « Using the GAB model to construct sorption isotherms. Physical properties of foods », Appl. Science Publ., p. 43-54.
- Brown H.E., Meridith M.G., Harlan R.E., (1998). « A two focal plane method for digital quantification of nuclear immunoreactivity in large brain areas using NIH-image software », Brain Research Protocols 2, p. 264-272.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., (1938). « Adsorption of gases in multimolecular layers », J. Amer. Chem. Soc., vol. 60, p. 309.
- Caballero T., Pérez-Milena A., Masseroli M., O'Valle F., Salmeron J., Del Moral R., Sanchez-Salgado G., (2001). « Liver fibrosis assessment with semiquantitative indexes and image analysis quantification in sustained-responder and non-responder interferon-treated patients with chronic hepatitis C », Journal of Hepatology 34, p. 740-747.
- Çarman K., (2002). « Compaction characteristics of towed wheels on clay loam in a soil bin », Soil and Tillage Research 65, p. 37-43.
- Cases J. M., Berend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F., Poirier J.E., (1992). « Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite : I The sodium exchange form », Langmuir, 8, p. 2730-2739.
- Cases J. M., Berend I., François M., Uriot J.P., Michot L.J., Thomas F., (1997). « Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 3 : The  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  exchanged forms », Clays Clay Miner. 45, p. 8-22.
- Caturla F., Molina-Sabio M. and Rodriguez-Reinoso F., (1999). « Adsorption- desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air », Applied Clay Science 15, p. 367-380.
- Chertkov V. Y. et I. Ravina, (2000). « Shrinking- swelling phenomenon of clay soils attributed to capillary-crack network », Theoretical and Applied Fracture Mechanics 34, p. 61-71.

Clauer N., Rousset D., Orberger B., Cathelineau M., Buschaerts, Pagel M., Liewig N. Marty B., (accepté). Signature sédimentaire et diagénétiques des formations très imperméables de la Haute-Marne et du Gard. Résumé étendu du colloque Bilan et Perspective du GdR FORPRO, la Grande-Motte, 20-21 septembre 1999, 7p.

Combes R., Robin M., Blavier G., Aidan M. and Degrève F., (1998). « Visualization of imbibition in porous media by environmental scanning electron microscopy : application to reservoir rocks », *Journal of Petroleum Science and Engineering* 20, p. 133- 139.

Coster M. et Chermant J-M., (1985). Précis d'Analyse d'Images. Editions du CNRS, 521p.

Craig B. Lake, (2000). « Swelling characteristics of needlepunched, thermally treated geosynthetic clay liners », *Geotextiles and Geomembranes* 18, p. 77-101.

Daian J. F., (1986). Processus de condensation et transfert d'eau dans un matériaux méso et macroporeux. Etude Expérimental du mortier de ciment.

Dandurand J. L. et Schott J., (1980). « Remarques sur les conditions d'application de la loi d'action de masses à la détermination des paramètre thermodynamiques des minéraux à basse température ». *Bull. de Minéralogie*, 103, p. 307-316.

Delage P., Howat M. D., Cui Y.J., (1998). « The relationship between suction and swelling properties in a heavily compacted unsaturated clay », *Engineering Geology* 50, p. 31-48.

Delmas A. B., (1979). Etude Expérimentale du phénomène de dissolution des sels et de silicates. Approche Cinétique. Thèse Doc. Etat, Paris VI, 264 p.

Delmon B., (1969). : Introduction à la Cinétique Hétérogène. Pub. I. F. P. , Coll. Sci. Tech. Pétrole, 15, Ed. Technip, 695 p.

Delville A. et Letellier M., (1996). « <sup>1</sup>H NMR study of the structure and dynamics of water confined between wetting solids », *Magnetic Resonance Imaging* Vol. 14, p. 975-977.

Donald A. M., He C., Royall C. P., Sferrazza M., Stelmashenko N. A., Thiel B. L., (2000). « Applications of environmental scanning electron microscopy to colloidal aggregation and film formation », *Physicochemical and Engineering Aspects* 174, p. 37-53.

Dörge- Thorsten., Carstensen J.M., Frisvad J.C., (2000). « Direct identification of pure *Penicillium* species using image analysis », *Journal of Microbiological Methods* 41, p. 121-133.

ElectroScan Corporation, (1999). An Introduction to ESEM, Environmental Scanning Electron Microscopy.

El-Sohby M. A. et Aboutaha M. M., (1995). « Effect of surface confinement on swelling behaviour of soils », *Unsaturated Soils*, Alonso & Delage (eds), p. 473-478.

Garcia del Amo D. et Calvo Pérez B., (2001). « Diagnosis of the alkali-silica reactivity potential by means of digital image analysis of aggregate thin sections », *Cement and Concrete Research* 31, p. 1449-1454.

Gil A. and J. Colchero, (2001). « Macroscopic water deposits on polycrystalline gold measured by scanning force microscopy », *Ultramicroscopy* 86, p. 1-9.

Glasstone S., Laidler K. J. et Eyring H., (1941). *The theory of rate processes- The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. McGraw-Hill Book Co., New York, 611p.

Gonzalez J. C., Molina-Sabio M., and Rodriguez-Reinoso F., (2001). « Sepiolite-based adsorbents as humidity controller », *Applied Clay Science* 20, p. 111-118.

Graindorge S.L., and Stachowiak G.W., (2000). « Changes occurring in the surface morphology of articular cartilage during wear ». *Wear*, volume 241, Issue 2, p143-150.

Gromko G. J., (1974). « Review of expansive soils », *J. of the Geot. Engng. Div.*, vol. 100, p.667-687.

Hochella M. F., Jr. And Art F. White, (1990). « Mineral- Water Interface : An Overview ». HOHELLA M. F., Jr. And Art F. WHITE.(ed.). *Mineral Water Interface. Geochemistry*. Published by the Mineralogical Society of America, p. 1-15.

Hu M.Q, Persoff P. and Wang J.S.Y., (2001). « Laboratory measurement of water imbibition into low-permeability welded tuff », *Journal of Hydrology* 242, p. 64-78.

Jégou D., Brunotte J., Rogasik H., Capowiez Y., Diestel H., Schrader S. and Cluzeau D., (2001). « Impact soil compaction on earthworm burrow systems using X-ray computed tomography : preliminary study », *European Journal of Soil Biology*, accepted 23 November 2001.

Jenkins L. M. and Donald A. M., (2000). « Observing fibers swelling in water whit an Environmental Scanning Electron Microscope ». *Textile Res. J.* 70(3), p269-276.

Kamel Mohammed Walid, (1981). *Etude de l'Imbibition, du Gonflement et du Ddessèchement de quelques Argiles*. Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse (Sciences). Toulouse, France ; 185p.

Karlsson J.O., Andersson M., Berntsson P., Chihani T. and Gatenholm P., (1998). « Swelling behavior of stimuli-responsive cellulose fibers », *Polimer* vol. 39 No. 16, p. 3589-3595.

Ke-Ru Wu, Juan-Yu Liu, Dong Zhang and An Yand, (1999). « Rupture probability of coarse aggregate on farcture surface of concrete », *Cement and Concrete Research* 29, p. 1983-1987.

Khaleel M.A., Zbib H.M., Myberg E.A., (2001). « Constitutive modeling of deformation and damage in superplastic materials », *International Journal of plasticity* 17, p. 277-296.

Knut O.K., Jenning-Hamlin M., (1996). « Observations of microcracking in cement paste upon drying and rewetting by environmental scanning electron microscopy », *Advn Cem Bas Mat*, p. 14-19.

Komine H. and Ogata N., (1994). « Experimental study on swelling characteristics of compacted bentonite », *Can. Geotech. J.* 31, 478-490.

Kraehenbuehl F., (1987). « Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and X ray techniques : I. Micropore volumes and internal surfaces areas, following Dubinin's theory », *Clay Minerals* 22, p. 1-9.

Kundakovic Lj., Mullins D.R., Overbury S.H., (2000). « Adsorption and reaction of H<sub>2</sub>O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO<sub>x</sub>(111) surfaces », *Surface Science* 457, p. 51-62.

Lasaga A. C., (1984). « Chemical kinetics of water-rock interactions », *J. Geophys. Res.* 86, B6, p. 4009-4025.

Lassin Arnault, (1998). *Thermodynamique de l'Hydratation et Modélisation de la Stabilité des Argiles*. Thèse, Université Louis Pasteur. Strasbourg, France, 205p.

Lawrence J.R., Neu T.R., Awerhorne G.D.W., (1998). « Application of multiple parameter imaging for the quantification of algal, bacterial and exopolymer components of microbial biofilms », *Journal of Microbiological Methods* 32, p. 253-261.

Lencki R. W., (1999). « Effect of fractal flocculation behavior on fouling layer resistance during apple juice microfiltration », *Food Research International* 32, p. 279-288.

Liaqat A. and Barrufet M. A., (1995). « Study of pore structure modification using Environmental Scanning Electron Microscopy ». *Journal Petroleum Science and Engineering* 12, p323-338.

Liyama T. and M. Ruike, (2000). « Structural mechanism of water adsorption in hydrophobic micropores from in situ small angle X- ray scattering », *Chemical Physics Letters* 331, p. 359-364.

Luckham P. F. et Rossi S., (1999). « The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions », *Advances in Colloid and Interface Science* 82, p. 43-92.

Luna M. and J. Colchero, (2000). « Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica », *Applied Surface Science* 157, p. 393-397.

Lung-Chuan Kuo, Hardy H. H. and Owili-Eger A.S.C., (1995). « Quantitative modeling of organic matter connectivity in source rocks using fractal geostatistical analysis », *Org. Geochem.* Vol. 23, No. 1, p. 29-42.

Made Benoît, (1991). *Modélisation Thermodynamique et Cinétique des Réactions Géochimiques dans les Interactions Eau- Roche*. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 308p

McQueen D. J. and Shepherd T. G., (2002). « Physical changes and compaction sensitivity on a fine-textured, poorly drained soil (Typic Endoaquept) under varying durations of cropping, Manawatu Region, New Zealand », *Soil and Tillage Research* 63, p. 93-107.

Merouani L., (1987). *Phénomènes de sorption et de transfert d'humidité dans des matériaux du bâtiment. Etude expérimentale comparative d'un mortier de ciment et d'un enduit de façade*. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble. France, 180p.

Mirosław-Gruszkiewicz S., Juske Horita, Simonson S.M., Mesmer R.E. and Hulen J. B., (2001). « Water adsorption at high temperature on core samples from the Geysers geothermal field, California, USA », *Geothermics* 30, p. 269-302.

Montes G., Duplay J. and Martinez L., (2001). « Coupled ESEM and digital image analysis for qualitative and quantitative study of bentonite swelling ». EUG11, Strasbourg, 8-12 april 2001.

Montes G., Duplay J. and Martinez L., (2001). « Study of bentonite swelling : qualitative and quantitative analysis using ESEM and digital image analysis program ». 12<sup>th</sup> International Clay Conference, July 22-28, Bahia Blanca, Argentina.

Montes G., Duplay J., Martinez L. and Rousset D. (2002). « Modifications structurales de l'argilite de l'Est du bassin de Paris lors de cycles d'hydratation/ déshydratation ». 19<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, 9-12 avril 2002, Nantes.

Montes G. Duplay J., Martinez L., and Mendoza C., (2002). « Swelling- Shrinkage kinetic of bentonite MX80 ». EMPG IX, Zurich 24-27 March 2002.

Montes G., Duplay J., Martinez L. and Géraud Y., (2002). « The role of cation saturation in the water sorption of MX80 bentonite ». EMPG IX, Zurich 24-27 March 2002.

Mouret M. ; Bascoul A. Escadeillas G. (1999). « Microstructural features of concrete in relation to initial temperature. SEM and ESEM characterization ». *Cement and Concrete Research*, Volume 29, Issue 3, p369-375.

Murray H. H., (2000). « Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite : a general overview », *Applied Clay Science*, Vol. 17, p. 207-221.

Nejmeddine Gasmi, (2000). « La nature de cation compensateur et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime », *Académie des sciences*, p. 385-390.

Normalisation française, (1996). Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure. Editée et diffusée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

Norrish K., (1954). *Discuss. Faraday Soc.* 18, 120p.

Parcevaux P., (1980), Etude microscopique et macroscopique du gonflement de sols argileux, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 226p.

Patton S.T., K. C. Eapen, J. S. Zabinski, (2001). « Effects of adsorbed water and sample aging in air on the  $\mu\text{N}$  level adhesion force between Si(100) and silicon nitride », *Tribology international* 34, p 481-491.

Pellenard P. E., (1998). Biostratigraphie, sédimentologie et minéralogie à haute résolution des dépôts du Callovo-Oxfordien à l'Est du bassin de Paris. Mémoire de DEA, Université de Sciences et Technologies de Lille.

Pires L. F., (2001). « Gamma-ray computed tomography to characterize soil surface sealing », *Applied Radiation and Isotopes*, accepted 14 February 2002.

- Poinsignon C., (1997). « Protonic conductivity and water dynamics in swelling clays », *Solid State Ionics* 97, p. 399-407.
- Poisson J., (2002). Etude de l'évolution de propriétés macroscopiques d'une bentonite industrielle compactée à différentes pressions : Comportement mécanique, conductivité thermique et porosité. Mémoire de maîtrise 2<sup>ième</sup> cycle, IPG-Strasbourg, 25p.
- Pons Charles-Henri, (1980). Mise en Evidence des Relations entre la Texture et la Structure dans les Systèmes EAU-SMECTITES par Diffusion aux Petits Angles du Rayonnement X Synchrotron. Thèse, Université de Orleans, 175p.
- Priftuli E., (2002). Etude de la sorption d'eau de la bentonite MX80 compactée à différentes pressions. Mémoire de maîtrise 2<sup>ième</sup> cycle, IPG-Strasbourg, 25p.
- Pusch R., (1992). « Use of bentonite for isolation of radioactive waste products », *Clay Minerals* 27, p. 353-361.
- Ranganatham and Satyanarayana, (1965). « A rational method of predicting swelling potential for compacted expansive clays », *Proc. of the 6<sup>th</sup> I.C.S.M.F.E.*, Montreal, p. 92-96.
- Rico-Gamboa R., (1984). Thermodynamique de l'Echange Cationique dans les Argiles. Thèse, Université Louis Pasteur. Strasbourg, France, 154p.
- Rodriguez-Navarro Carlos, (1998). « The role of sepiolite –palygorskite in the decay of ancient egyptian limestone sculptures », *Clay and Clay Minerals*, vol. 46, No 4, p. 414-422.
- Rousset D., Clauer N., Liewig N., Duplay J., (2001). Evolution diagénétique de la séquence argileuse cible. Site de Bure (Haute-Marne), forage HTM102. Rapport final, action 98-IV du GdR FORPRO, 52p.
- Rousset D., (2002). Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Thèse, Université Louis Pasteur. Strasbourg, France, 180p.
- Runacher J. M., (1970). La structure des argiles. Application à l'étude de leurs propriétés macroscopiques. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Univ. Grenoble.
- Rutherford D. W. et al, (1997). « Effets of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite », *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, No. 4, p. 534-543.
- Sauzeat E., Guillaume D., Neaman A., Dubessy J., François M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruch R., Barres O., Yvon J., Villéras F. et Cathelineau M., (2001). Caractérisation minéralogique, cristalochimique et texturale de l'argile MX80. Rapport ANDRA No. CRPOENG 01-001, 82p.
- Stoekli F., (1998). « Recent development in Dubinin's theory », *Carbon* Vol. 36, No. 4, p. 363-368.

Stone A. T. and Morgan J. J., (1990). «Kinetics of chemical transformation in the environment »In : STUMM W. (ed.), Aquatic Surface Chemistry , J. Wiley and Sons, New York, p 1-41.

Su Z., Sujata K., Bijen J.M.J.M., Jenings H.M., Fraaij A.L.A., (1996). « The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration » , Advn Cem Bas Mat, p. 87-93.

Surman S.B., Walker J.T., Goddard D.T., Morton L.H.G., Keevil C. W., Weaver W., Skinner A., Hanson K., Caldwell D., and Kurtz J., (1996). « Comparison of microscope techniques for the examination of biofilms », Journal of Microbiological Methods 25, p. 57-70.

Sven Wagner, (1998). « Calibration of grey values of hemispherical photographs for images analysis », Agricultural and Forest Meteorology 90, p. 103-117.

Sychev M., Prohod'ko R., Stepanenko A., Rozwadowski M., San de Beer V.H.J., Van Sarten R. A., (2001). « Characterisation of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density: II Adsorption of benzene and water », Microporous and Mesoporous Materials 47, p. 311-321.

Tessier D., (1984). Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, Thèse doctorat, Université Paris VII, 361p.

Theodoropoulos G., Loumos V., Anagnostopoulos C., Kayafas E., Martinez-Gonzalez B., (2000). « A digital image analysis and neural network based system for identification of third-stage parasitic strongyle larvae from domestic animals », Computer Methods and Programs in Biomedicine 62, p. 69-76.

Tim H. Muster, Clive A. Prestidge and Hayes R.A., (2001). « Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles », Colloids and Surfaces 176, p. 253-266.

Timofeeff M. N., Lowenstein T. K., Blackburn W. H., (1998). « ESEM-EDS : an improved technique for major element chemical analysis of fluid inclusions ». Chemical Geology 164, p171-182.

Toulemont J., (1984). Modèle physicochimique d'évaporation. Transferts d'eau et de sels dans les sols par capillarité et diffusion. Thèse Sci., Toulouse, 109p.

Touret Oliver, (1988). Structures des Argiles Hydratées, Thermodynamique de la Déshydratation et de la Compaction des Smectites. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 172p.

Touret O., Pons C.H., Tessier D., Tardy Y., (1990). « Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées  $Mg^{2+}$  aux fortes teneurs en eau », Clay miner. 25, p. 217-233.

Trudgill S. T., (1986). Solute processes. In : Strudgill S. T. (ed.), « Solutes processes », J. Wiley ans Sons, New York, p. 1-14.

Turki F., (1987). Hydratation des Matériaux Argileux Gonflants. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 194p.

Van Oss C. J. and Giese R. F., (1995). The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, No. 4, p. 474-477.

Vayssade, B., (1978). Contribution à l'étude du gonflement interparticulaire des sols argileux. Thèse Doct.-Ing., E.N.S.M.P., Paris.

Velde B., (1992). *Introduction to Clay Minerals*, 195p.

Vijayvergiya V. N. and Ghazzaly D. I., (1973). « Prediction of swelling potential for natural clays », Proc. of the 3<sup>rd</sup>. I.C.E.S., Haïfa, p. 227-236.

Waddah S. Abdullah, (1999). « Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays », *Applied Clay Science* 15, 447-462.

Wiebe B., Graham J., Xiangmin Tang G., Dixon D., (1998). « Influence of pressure, saturation and temperature on the behavior of unsaturated sand-bentonite », *Can. Geotech. J.*, 35, p. 194-205.

Wild S., Kinuthia J.M., Jones G.I., Higgins D. D., (1999). « Suppression of swelling associated with ettringite formation in lime stabilized sulphate bearing clay soils by partial substitution of lime with ground granulated blastfurnace slag », *Engineering Geology* 51, p. 257-277.

Williams T. M and Miknis F. P., (1988). « Use of environmental SEM to study asphalt-water interactions ». *Journal of Materials in Civil Engineering*, p121-124.

Wüst A. J. et Mclane J., (2000). « Rock deterioration in the Royal Tomb of Seti I, Valley of the Kings, Luxor, Egypt », *Engineering Geology* 58, p. 163-190.