



HAL
open science

Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques

Fabrice Salles

► **To cite this version:**

Fabrice Salles. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT: . tel-00129414

HAL Id: tel-00129414

<https://theses.hal.science/tel-00129414>

Submitted on 7 Feb 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.

- THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI- PIERRE et MARIE CURIE
U.F.R. DE SCIENCES

Doctorat

Pôle Matière et Nouveaux Matériaux
Physique et Chimie des Matériaux

Fabrice SALLES

Sujet de la thèse :

HYDRATATION des ARGILES GONFLANTES :

**Séquence d'hydratation multi-échelle
Détermination des énergies macroscopiques
à partir des propriétés microscopiques**

Thèse dirigée par Henri Van Damme (ESPCI, Paris) et Olivier Bildstein (CEA Cadarache)
Soutenue le 20 Octobre 2006 à Cadarache

Jury :

M. Pierre TURQ (Université Paris VI)

M. Daniel TESSIER (INRA Versailles)

M. Laurent MICHOT (LEM Nancy)

M. Jean-Marc DOUILLARD (Université Montpellier II)

M. Henri VAN DAMME (ESPCI Paris)

M. Olivier BILDSTEIN (CEA Cadarache)

M. Michel JULLIEN (CEA Cadarache)

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI- PIERRE et MARIE CURIE
U.F.R. DE SCIENCES**

Doctorat
Pôle Matière et Nouveaux Matériaux
Physique et Chimie des Matériaux

Fabrice SALLES

Sujet de la thèse :

HYDRATATION des ARGILES GONFLANTES :

Séquence d'hydratation multi-échelle
Détermination des énergies macroscopiques
à partir des propriétés microscopiques

Thèse dirigée par Henri Van Damme (ESPCI, Paris) et Olivier Bildstein (CEA Cadarache)
Soutenue le 20 Octobre 2006 à Cadarache

Jury :

M. Pierre TURQ (Université Paris VI)
M. Daniel TESSIER (INRA Versailles)
M. Laurent MICHOT (LEM Nancy)
M. Jean-Marc DOUILLARD (Université Montpellier II)
M. Henri VAN DAMME (ESPCI Paris)
M. Olivier BILDSTEIN (CEA Cadarache)
M. Michel JULLIEN (CEA Cadarache)

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Résumé :

Les smectites possèdent des propriétés qui en font des candidates potentielles pour constituer une des barrières pour le stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond : faible perméabilité, gonflement et rétention de cations. Le cœur de cette thèse est la détermination des liens existant entre les propriétés d'hydratation, de gonflement et de mobilité des cations, c'est-à-dire les propriétés de confinement du matériau.

L'objectif est de comprendre et prédire le comportement de l'eau dans les smectites en suivant deux axes de recherche : les aspects mécanistique et énergétique de l'hydratation des smectites. Nous avons travaillé sur la montmorillonite Na-Ca contenue dans la bentonite MX 80, sous forme échangée, et monoionique (saturée par des cations alcalins ou des cations Ca). L'approche traverse les différentes échelles (microscopique, mésoscopique et macroscopique) et conduit à étudier les différentes composantes du système (feuillelet-cation-eau), en mettant en œuvre des méthodes expérimentales de manière originale (thermoporométrie et conductivité électrique pour différentes humidités relatives (HR)) et des méthodes théoriques (calculs électrostatiques).

En premier lieu, l'état sec est défini par ATVC (Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée). Ensuite une caractérisation classique de la porosité de la smectite pour l'état sec est réalisée (intrusion de mercure, adsorption d'azote) et nous permet de montrer l'existence d'une mésoporosité dont le rayon évolue entre 2 et 10 nm en fonction du cation compensateur. Les expériences de thermoporométrie et de conductivité pour différents états d'hydratation ont permis de suivre l'augmentation des tailles de pore et de la mobilité des cations en fonction de l'hydratation. Nous mettons notamment en évidence l'existence d'un gonflement osmotique mésoscopique pour de faibles humidités relatives (environ 50-60% HR) pour les cations Li et Na. En combinant les résultats de thermoporométrie, diffraction des Rayons X et conductivité électrique, nous sommes en mesure de proposer une séquence d'hydratation complète pour chaque cation, montrant ainsi le rôle du cation compensateur dans l'hydratation de la smectite : il est responsable de la structure de la porosité à l'état sec et de l'évolution des tailles de pore en fonction de la HR et il modifie la séquence d'hydratation par sa mobilité dans l'espace interfoliaire.

La distinction des différents types d'eau présents dans la structure argileuse est réalisée par thermoporométrie à différentes humidités relatives : eau liée aux cations et aux surfaces, eau structurée par la porosité et eau libre. Cette distinction est importante pour comprendre le comportement de l'argile et notamment les propriétés de diffusion.

L'importance de la nature du cation est également mise en évidence par le modèle énergétique. Les calculs électrostatiques utilisant le formalisme PACHA (Méthode d'Egalisation des Electronégativités) montrent que, pour les petits cations, l'énergie d'hydratation du cation dans la structure argileuse est prépondérante, alors que pour les gros cations, c'est l'énergie d'hydratation des feuillettes qui est prépondérante. Pour obtenir ces résultats, nous avons déterminé les enthalpies de surface pour l'état sec, qui montrent une évolution cohérente, en fonction de la charge partielle du cation, avec l'augmentation de taille de pores et donc de taille de particules. Ensuite, au moyen d'un modèle théorique, nous avons calculé les énergies de gonflement, les énergies d'hydratation des surfaces et des cations se trouvant dans l'espace interfoliaire.

Le comportement de l'argile purifiée mixte (Na/Ca) est analysé à partir des résultats obtenus pour les composés homoioniques : l'argile mixte a un comportement plus proche de celui d'une argile calcique pour les expériences réalisées, alors que le cation Na est majoritaire. Cette observation implique des résultats sur les propriétés de l'argile différents de ceux escomptés pour les propriétés d'hydratation, de gonflement et de mobilité des cations interfoliaires dans le cadre des déchets radioactifs.

Abstract :

Hydration of swelling clays : multi-scale sequence of hydration and determination of macroscopic energies from microscopic properties

Smectites have interesting properties which make them potential candidates for engineered barriers in deep geological nuclear waste repository : low permeability, swelling and cations retention. The subject of this thesis consists in the determination of the relationship between hydration properties, swelling properties and cations mobility in relation with confinement properties of clayey materials.

The aim is to understand and to predict the behaviour of water in smectites, following two research orientations: the mechanistic aspects and the energetic aspects of the hydration of smectites. We worked on the Na-Ca montmorillonite contained in the MX80 bentonite, with the exchanged homoionic structure (saturated with alkaline cations and calcium cations). The approach crosses the various scales (microscopic, mesoscopic and macroscopic) and implied the study of the various components of the system (layer-cation-water), by using original experimental methods (thermoporometry and electric conductivity for various relative humidities (RH) and electrostatic calculations.

Initially, the dry state is defined by SCTA (scanning calorimetry thermal analysis). Then a classical characterization of the smectite porosity for the dry state is carried out using mercury intrusion and nitrogen adsorption. We evidenced the existence of a mesoporosity which radius varies from 2 to 10 nm depending on the compensating cation. The thermoporometry and conductivity experiments performed at various hydration states made it possible to follow the increase in the pore sizes and the cations mobility as a function of the hydration state. We highlight in particular the existence of an osmotic mesoscopic swelling for low RH (approximately 50-60%RH for Li and Na). By combining the results of thermoporometry, X-ray diffraction and electric conductivity, we are able to propose a complete hydration sequence for each cation, showing the crucial role of the compensating cation in the hydration of smectites : it is responsible for the structure of porosity in a dry state and of the evolution of the pore sizes as a function of the RH and it modifies the hydration sequence by its mobility inside the interlayer space.

The distinction between various types of water in the smectite structure is also achieved by thermoporometry at different RH : water bound to the cations and surfaces, water structured by porosity and free water. This distinction is important to understand the behaviour of smectite and in particular the diffusion properties in clayey materials.

The importance of the cation nature is also highlighted by the energetic model. Electrostatic calculations using the PACHA formalism (Electronegativities Equalization method) show that, for the small cations, the hydration energy of the layers is predominant. To obtain these results, we determine the surface enthalpies for the dry state, which show a coherent evolution as a function of the cation partial charge with the increase of pore sizes and thus with particle sizes. Then, using a theoretical model, we calculated swelling energies, surface hydration energies and cation hydration energies.

The behaviour of mixed purified clay displays a behaviour closer to that of a calcic clay for the experiments carried out, in contradiction with the fact that the Na cation is majoritary. This observation implies results on the clay properties, different from that expected for hydration properties, swelling and interlayer cation mobility within the framework of the radioactive waste.

Mots clés (en français et en anglais) :

Stockage profond, déchets radioactifs, bentonites, montmorillonites dioctaédriques, hydratation, structure multi-échelle, thermoporométrie, conductivité électrique, adsorption, immersion, calculs électrostatiques, énergies d'hydratation, gonflement osmotique

Adresse du laboratoire où s'est déroulé la thèse :

Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement (LMTE)
(CEA/DEN/DTN/SMTM/LMTE)

Commissariat à l'énergie atomique (CEA) de Cadarache.

Bâtiment 307

13108 Saint Paul les Durance

Remerciements :

La fin de la thèse est un moment privilégié pour remercier l'ensemble des personnes qui ont compté dans la « vie scientifique du doctorant ».

L'histoire commence lorsque j'ai effectué mon premier stage de recherche : stage de licence sous l'encadrement de Guillaume Maurin. Je le remercie vivement pour son encadrement brillant et bienveillant et pour m'avoir donné le goût de la recherche. Au fil du temps, il est devenu pour moi un ami sincère sur lequel je peux compter. C'est dans cette première expérience de recherche que j'ai pu voir ce qu'était un travail d'équipe au sein du LPMC de Montpellier (Sabine Devautour, Guillaume Maurin, Jean-Charles Giuntini et François Henn).

Ensuite, Jean-Marc Douillard a accepté par deux fois d'encadrer des stages de maîtrise et de DEA, pour m'initier à la modélisation moléculaire et au monde des argiles. Je dois donc saluer son esprit de sacrifice au nom de la science... C'est grâce à lui, à sa patience et à sa disponibilité que j'ai pu acquérir de solides connaissances qui m'ont permis de développer ma propre vision des argiles au cours de la thèse. Je lui suis donc extrêmement reconnaissant pour toutes les discussions scientifiques et autres formatrices, et notamment pour son aide dans le choix du sujet de la thèse. En effet, sans lui, j'aurais probablement choisi un autre chemin, moins argileux...

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail : Pierre Turq qui a accepté d'être président du jury, Daniel Tessier et Laurent Michot pour leurs rapports élogieux et critique, mais toujours constructifs et Jean-Marc Douillard comme examinateur.

Enfin je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser la thèse au CEA et m'ont offert les meilleures conditions de travail que l'on puisse rêver. Tout d'abord Catherine Santucci qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a donné tous les moyens pour réaliser la thèse dans l'orientation que j'avais choisie et qui ne correspondait pas forcément à la vision envisagée par le CEA. Pour cela, j'ai réalisé beaucoup d'expériences dans des

laboratoires extérieurs (à Montpellier et à Marseille). Il m'est donc nécessaire de remercier vivement toutes les personnes qui m'ont permis de travailler agréablement aussi bien à Montpellier, avec l'équipe du LPMC et notamment Sabine et Jean-Charles, ainsi que Anne (excuse-moi pour les nombreuses fois où je t'ai cassé ton appareil) qu'à Marseille, avec l'équipe du MADIRFL et notamment Isabelle Beurroies, Philippe Llewellyn et Renaud Denoyel, ainsi que les thésardes Sandrine et Maud pour avoir passé du temps à m'expliquer le fonctionnement des appareils du laboratoire.

Merci également à toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours des conférences auxquelles j'ai pu participer et qui m'ont encouragé pour ma soutenance.

Merci à toi Hélène d'avoir fait le chemin depuis Orléans juste pour la soutenance et pour me soutenir.

Merci également à tous les membres du laboratoire LMTE qui savent mettre une telle ambiance que venir travailler devient (presque !!!) un plaisir et une joie (pour les quelques jours entre les pots où l'on travaille bien évidemment !!), et notamment par les nombreux courriers distrayants distillés à longueur de journée. Je n'oublie pas également les stagiaires qui sont passés au laboratoire et qui ont su également mettre encore plus de vie au laboratoire : notamment Elodie, Tagouhie, Marielle, Aurélia, Richard, Gaétan, et bien sûr Eric.

Une pensée particulière pour les « anciens » qui sont passés avant moi et qu j'ai eu la chance de connaître: Eric et Murielle qui ont réussi chacun de leur côté et qui montrent la voie. Merci Eric pour tes conseils et ta patience lors des préparations DRX et IR pendant ma première année où je cherchais un peu mes marques dans ma blouse d'expérimentateur...

Une pensée également pour les thésardes qui sont restées, même si elles sont d'accord pour dire que « niveau communication j'ai des progrès à faire » et ce dans différents domaines : Amandine et Bénédicte. Bonne chance à vous deux et même si la route semble longue, tout passe très vite et, lorsque l'on se retourne, on est bien content du chemin parcouru, notamment lorsque l'on a la chance d'être encadré par des personnes aux qualités humaines et scientifiques incomparables, comme vous l'êtes.

Bon courage également aux nouveaux venus : Anthony pour ta thèse qui va se passer sans souci (tu as le meilleur encadrant possible et un directeur de thèse très présent...), Benoît et Tiphaine pour votre post-doc.

Il ne reste plus qu'à remercier très sincèrement les trois personnes qui comptent le plus et qui m'ont permis de réaliser cette thèse et ce dans les meilleures conditions possibles : Henri Van Damme, Michel Jullien et Olivier Bildstein. Ils ont accepté de s'engager avec moi dans la galère qu'a représenté cette étude de l'hydratation des argiles gonflantes et m'ont toujours écouté, conseillé et encouragé. Ils m'ont toujours soutenu et ont toujours été présents tout au long de la thèse, bien que la première année ait été difficile pour moi (le temps de bien rentrer dans le sujet,...). Je les remercie vivement d'avoir accepté de partager cette aventure scientifique et humaine avec moi. Une mention particulière pour Olivier qui a partagé le même bureau que moi pendant trois ans et dont la capacité d'écoute a été mise à rude épreuve. Serais-je un peu trop bavard ?? En tout cas, l'aboutissement de ce travail n'a été possible que grâce à vos qualités humaines et à votre présence quotidienne : je vous en remercie donc sincèrement et espère pouvoir continuer à travailler avec vous. Merci à tous les trois pour tout le temps que vous avez passé à m'écouter et notamment Olivier qui a passé beaucoup, beaucoup, beaucoup de temps et notamment de temps libre pour lire et relire mon manuscrit et venir à Oléron en conférence.

Maintenant que tout est fini, je m'aperçois de la chance que j'ai eue de pouvoir travailler avec vous et dans ces conditions. Je crois bien que tout ceci va me manquer, notamment l'ambiance chaleureuse et conviviale du laboratoire, la présence de tant de jolies filles au m² du laboratoire, les pots et les potins du « Voici LMTÉ », ainsi que le calendrier du laboratoire que j'ai affiché au dessus de mon bureau (en souvenir).

Pour conclure, je souhaite remercier toute ma famille qui m'a toujours si sincèrement entourée et encouragée et notamment mes parents et ma soeur. Une pensée également à mes grands-parents et ma marraine qui n'auront pu voir ce résultat.

Table des matières :

1	Introduction Générale et Synthèse Bibliographique	19
1.1	Contexte de l'étude : le stockage des déchets radioactifs	20
1.1.1	Les déchets radioactifs	20
1.1.2	Confinement multi-barrières	22
1.1.3	Propriétés des argiles.....	24
1.1.4	L'eau et l'argile dans le stockage géologique	28
1.2	Description des argiles	29
1.2.1	Présentation générale.....	29
1.2.2	Les smectites à l'échelle microscopique	44
1.2.3	L'aspect multi-échelle	51
1.3	Séquence d'Hydratation et Gonflement	62
1.3.1	Description de la séquence d'hydratation	62
1.3.2	Facteurs influençant l'hydratation.....	73
1.3.3	Les différents types d'eau dans l'argile.....	75
2	Objectifs, Matériel et Méthode.....	78
2.1	Questions clés et démarche expérimentale.....	79
2.2	Choix d'un matériau de référence : la bentonite MX80.....	82
2.3	La thermoporométrie.....	88
2.4	Modèle électrostatique	90
2.5	Conductivité électrique et mobilité cationique.....	94
3	Séquence d'hydratation : gonflement et mobilité des cations.....	102
3.1	Application de la thermoporométrie à l'étude du gonflement mésoscopique.....	103
3.1.1	Validation et application de la méthode aux smectites	103
3.1.2	Hydratation simultanée de l'espace interfoliaire et de la porosité mésoscopique : mise en évidence du gonflement mésoscopique.....	108
3.1.3	Autres cations : le rôle de l'interfoliaire.....	144
3.1.4	Cas du composé mixte Na/Ca	148
3.1.5	Interprétation des résultats	149
3.2	Mobilité des cations et hydratation par mesures de conductivité électrique.....	156
3.2.1	Validation de la méthode pour les matériaux gonflants	157
3.2.2	Etat sec	161
3.2.3	Etat saturé.....	167
3.2.4	Etats intermédiaires	169
3.2.5	Influence du gonflement, de la position et de la charge du cation : interprétations.....	175
3.3	Etablissement de la séquence d'hydratation.....	178
3.3.1	Séquence d'hydratation pour Li et Na.....	178
3.3.2	Séquence d'hydratation pour les autres cations étudiés (K, Cs et Ca).....	183
3.3.3	Conclusions	185
4	Modèle énergétique pour l'hydratation	187
4.1	Détermination théorique des énergies de surface à l'état sec.....	188
4.1.1	Détermination théorique des énergies de surface.....	188
4.1.2	Détermination des charges partielles dans le cas de la smectite	191
4.1.3	Notion de surface spécifique et thermodynamique de l'adsorption et de l'immersion	195
4.1.4	Energies de surface pour les cations alcalins	201
4.1.5	Comparaison avec les chaleurs d'immersion	207
4.2	Détermination théorique des énergies d'hydratation des surfaces et des cations... 209	
4.2.1	Rôle de l'hydratation des cations dans les smectites pour l'immersion.....	209

4.2.2	Décomposition de l'immersion en processus d'hydratation élémentaires	214
4.2.3	Estimation théorique de l'énergie de gonflement	216
4.2.4	Evaluation théorique de l'énergie d'hydratation des ions à partir de l'immersion	217
4.2.5	Spécificité du comportement des cations dans les smectites	218
4.2.6	Discussion sur les moteurs de l'hydratation.....	219
4.2.7	Détermination des énergies d'hydratation des cations par la conductivité électrique	220
5	Conclusions et Perspectives	223

Liste des figures :

Figure 1. Représentation schématique de la structure d'une poudre de montmorillonite et d'un gel de la même montmorillonite (Pons <i>et al.</i> , 1981)	15
Figure 1.1. Concept envisagé pour le stockage en formations géologiques profondes	23
Figure 1.2. Représentation d'une alvéole de stockage (ANDRA, 2005) (BO = barrière ouvragée) et durée de vie des différents éléments	25
Figure 1.3. Les différentes phases d'évolution du champ proche (d'après ANDRA, 2005)	26
Figure 1.4. Isotherme d'adsorption d'eau réalisée à 30°C pour une montmorillonite sodique	27
Figure 1.5. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes	31
Figure 1.6. Brucite : $Mg(OH)_2$	32
Figure 1.7. Gibbsite : $Al(OH)_3$	33
Figure 1.8. Représentations des structures de la kaolinite (a) et de la serpentine (b)	35
Figure 1.9. Schéma de la montmorillonite (Yan <i>et al.</i> , 1996)	40
Figure 1.10. Représentation des sites hexagonaux autour des cations formés par les oxygènes	41
Figure 1.11. Structures schématiques d'une montmorillonite et d'une beidellite	42
Figure 1.12. Structure moléculaire d'une montmorillonite saturée au sodium	45
Figure 1.13. Structure de montmorillonite développée selon les axes a et c	46
Figure 1.14. Imbrication des différentes échelles (Jullien <i>et al.</i> , 2005)	52
Figure 1.15. Morphologie initiale des séquences d'empilement de MX 80 compactée non chauffée (Raynal <i>et al.</i> , 1999)	54
Figure 1.16. Schématisation d'une particule pour l'échelle mésoscopique (issue de Jullien <i>et al.</i> , 2005)	54
Figure 1.17. Observation au MEB d'un agrégat argileux (Montes-Hernandez, 2002) (échelle correspondant à 20 μm)	55
Figure 1.18. Schématisation de l'échelle macroscopique et de l'unité structurale (l'agrégat)	56
Figure 1.19. Illustration des différentes porosités intraparticulaires à partir de l'empilement de feuillets	58
Figure 1.20. Imbrication des différentes échelles (Jullien <i>et al.</i> , 2005)	61
Figure 1.21. Distribution de porosité de la montmorillonite-Na	64
Figure 1.22.	66
Figure 1.23. Représentation de la séquence proposée dans la littérature	68
Figure 2.1. Montage expérimental de purification de l'argile MX 80 (d'après Perronnet, 2004)	83
Figure 2.2. Diffractogrammes de la poudre de MX 80 brute et la poudre de MX 80 purifiée (MX 80-4)	86
Figure 2.3. Spectre IR d'un flim autoporteur d'une argile purifiée	87
Figure 2.4. Représentation schématique d'un double puits de potentiel	97
Figure 3.1. Résultats bruts pour la montmorillonite homoionique sodique saturée en eau	105
Figure 3.2. Comparaison entre les deux modes d'hydratation des argiles (eau liquide ou eau vapeur)	106
Figure 3.3. Distributions de tailles de porosités pour la montmorillonite lithique à différentes humidités relatives	142
Figure 3.4. Evolution de la distance interfoliaire pour Li-Mont (Ferrage, 2004)	143
Figure 3.5. Courbes de distribution de tailles de pores pour K-Mont en fonction de l'humidité relative	144
Figure 3.6. Interprétation des résultats de thermoporométrie	145
Figure 3.7. Evolution de la distance interfoliaire pour K-Mont en fonction de l'humidité relative	146
Figure 3.8. Evolution de la distribution de tailles de pores pour Ca-Mont en fonction de l'humidité relative	147
Figure 3.9. Courbe de distribution de tailles de pores pour le composé mixte saturé	149
Figure 3.10. Courbes des isothermes d'adsorption d'eau des montmorillonites échangées homoioniques et de l'argile mixte (Na/Ca) contenue dans MX 80	150
Figure 3.11. Courbe d'ATVC pour la Na-montmorillonite	158
Figure 3.12. Résultats des expériences de conductivité électrique pour la chlorite, le mica et la Na-Mont	159

Figure 3.13. Courbes d'ATVC des différents échantillons	162
Courbes d'ATVC	164
Figure 3.14. Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction du cation compensateur et en fonction de la position de la charge.....	165
Figure 3.15. Comparaison entre les énergies d'activation des cations à l'état sec (en bleu) et à l'état saturé (en rose) pour la montmorillonite	168
Figure 3.16. Energies d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour les différentes argiles homoioniques et pour l'argile mixte étudiées	172
Figure 3.17. Séquence de l'hydratation des montmorillonites sodiques et lithiques.....	179
Figure 4.1. Schémas des structures feuillet et cristal infini	190
Figure 4.2. Evolution de l'énergie de cohésion en fonction du nombre d'atomes	192
Figure 4.3. Structure cristallographique de la montmorillonite.....	195
Figure 4.4: Une représentation simplifiée de l'immersion d'un solide dans un liquide pur.	197
Figure 4.5 Autre vision de l'immersion	199
Figure 4.6. Evolution de l'énergie de surface en fonction du rayon du cation.....	202
Figure 4.7 Comparaison des positions des Al et Mg dans les deux cas de substitutions possibles.....	204
Figure 4.8. Représentation schématique des résultats	206
Figure 4.9. Evolution de la taille de pores en fonction de l'énergie de surface.....	206
Figure 4.10. Evolution de la chaleur d'immersion en fonction de l'énergie de surface (chaleurs d'immersion des composés non-gonflants sont issues de Douillard et Médout-Marère (2000))	210
Figure 4.11. Relation entre la chaleur d'immersion à partir des énergies de surface pour les composés gonflants (montmorillonites) : évolution en fonction du cation compensateur alcalin.....	211
Figure 4.12. Courbe donnant la relation entre la différence D et l'enthalpie d'hydratation des cations	213
Figure 4.13. Courbe étalon permettant de déterminer l'énergie d'hydratation des surfaces des montmorillonites.....	216
Figure 4.14. Evolution de l'énergie d'hydratation des cations en fonction du rayon du cation (Li, Na, K, Rb et Cs).....	217
Figure 4.15. Comparaison entre les énergies d'hydratation des cations dans la montmorillonite et celle des cations en solution saline.....	218
Figure 4.16. Relation entre l'énergie d'hydratation des cations en solution et la différence D correspondant à l'énergie des cations dans l'espace interfoliaire	219
Figure 4.17. Energies d'hydratation des surfaces et des cations en fonction du rayon du cation : mise en évidence de l'importance de la nature du cation sur le moteur de l'hydratation	220
Figure 4.18. Corrélation entre les énergies d'hydratation du cation obtenues par conductivité et celles obtenues par le modèle théorique	222
Figure 5.1 Séquence d'hydratation pour les argiles sodiques et lithiques.....	227
Figure 5.2. Evolution de l'énergie d'hydratation des cations en fonction du rayon du cation compensateur	229

Liste des tableaux :

Tableau 1.1. Classification des déchets radioactifs en France	21
Tableau 1.2. Classification des argiles (Bailey, 1980).....	36
Tableau 3.1. Humidités relatives obtenues avec différentes solutions salines à 25°C.....	104
Tableau 3.2. Energies d'activation des cations dans les argiles homoioniques et mixte (Na/Ca) pour la montmorillonite et la beidellite	165
Tableau 3.3. Energies d'activation de saut de cation obtenues par conductivité électrique pour la montmorillonite saturée par des alcalins et pour le composé purifié naturel	167
Tableau 3.4. Lien entre les températures de traitement thermique et les humidités relatives pour toutes le montmorillonites.....	170
Figure 3.16. Energies d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour les différentes argiles homoioniques et pour l'argile mixte étudiées	172
Tableau 4.1. Mollesse (exprimée en rayon de l'orbitale la plus diffuse) utilisée pour les cations compensateurs de la montmorillonite et de l'illite.....	193
Tableau 4.2. Charges partielles obtenues pour les atomes du feuillet de la montmorillonite sodique	194
Tableau 4.3. Charges partielles pour les cations compensateurs de la structure d'une montmorillonite (en utilisant les mollesse déterminées par l'étude des halogénures d'alcalins).....	194
Tableau 4.4. Energies de réseau de la montmorillonite et énergie électrostatique de la cellule unitaire dans le cristal infini.....	201
Tableau 4.5. Energies de surface obtenues pour les différentes montmorillonites saturées par les cations alcalins.....	202
Tableau 4.6. Charges partielles de la montmorillonite saturée Ca.....	203
Tableau 4.7. Aires spécifiques obtenues par Berend <i>et al.</i>	207
Tableau 4.8. Enthalpies d'immersion en valeurs absolues.....	208
Tableau 4.9. Comparaison des valeurs avec la littérature	208
Tableau 4.10. Rappel des énergies de surface théorique pour les composés non gonflants et des enthalpies d'immersion.....	210
Tableau 4.11. Valeurs d'énergies de surface et de chaleurs d'immersion	211
Tableau 4.12. Détermination des enthalpies d'immersion par utilisation des valeurs d'énergie de surface et de la droite de régression pour les matériaux non-gonflants	212
Tableau 4.13. Comparaison entre les valeurs que nous obtenons et celles de Berend.....	212
Tableau 4.14. Comparaison de l'évolution entre D et les enthalpies d'hydratation des ions alcalins.....	213
Tableau 4.15. Energies d'hydratation des cations dans les argiles	217
Tableau 4.16. Energies d'activation des cations dans la montmorillonite	221

Introduction

Les argiles présentent des propriétés de rétention d'eau, de gonflement et d'échange ionique, utilisées pour diverses applications, comme la poterie, la fabrication de papier, les tamis moléculaires et la catalyse. Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, les argiles constituent, grâce à ces propriétés, une barrière efficace qui limite les mouvements d'eau et de cations. La connaissance des mécanismes et des moteurs de l'hydratation est essentielle pour la compréhension de la réactivité des argiles. En effet, la rétention d'eau provoque le gonflement et il est généralement admis que, lorsque l'argile est suffisamment saturée en eau, les cations présents dans l'espace interfoliaire sont facilement échangeables.

L'existence d'une structure multi-échelle (décrite par les échelles macroscopique, mésoscopique et microscopique que nous définirons dans ce manuscrit) rend l'étude du phénomène d'hydratation complexe. L'évolution de la structure même de l'argile (clivage des unités structurales aux différentes échelles, gonflement cristallin des espaces interfoliaires, gonflement osmotique, augmentation de la surface spécifique) en fonction de l'humidité relative complique la compréhension globale du système, malgré le grand nombre d'études portant sur les argiles. L'aspect multi-échelle de l'argile joue un rôle fondamental dans le cadre de l'hydratation de la poudre d'argile, alors que l'hydratation d'un gel sera faiblement influencée par sa texture. La structure d'une poudre de montmorillonite est très compacte à l'état sec et le découpage en feuillets, particules et agrégats prend tout son sens au cours de l'hydratation (Figure 1). Pour la structure d'un gel (qui correspond à une poudre soumise à de très fortes humidités relatives), les feuillets sont fortement dissociés et la structure prédominante est le feuillet isolé ou les petites particules.

L'hydratation des poudres produira des modifications fortes pour dissocier les agrégats et les particules, alors que l'hydratation d'un gel se produira essentiellement sur les feuillets (Figures 1 et 2).

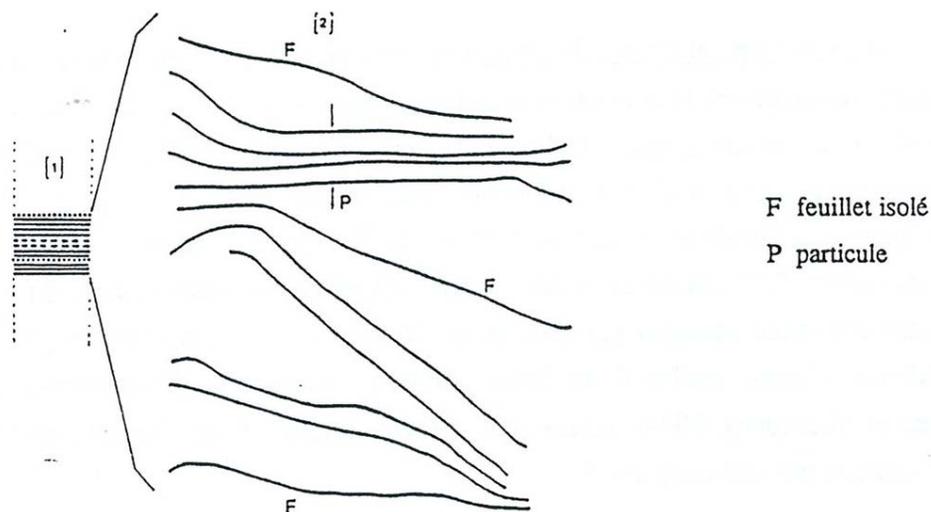


Figure 1. Représentation schématique de la structure d'une poudre de montmorillonite [1] et d'un gel de la même montmorillonite [2] (Pons *et al.*, 1981)

Il s'ensuit que, contrairement à l'hypothèse d'un milieu poreux rigide, l'hydratation d'une argile est un processus qui modifie la structure du milieu même, à mesure qu'elle progresse, ce qui introduit une rétro-action sur l'hydratation.

Le composé que nous avons choisi d'étudier est la bentonite MX80, bentonite de référence dans le cadre du stockage géologique des déchets radioactifs. Cette bentonite est majoritairement composée par une montmorillonite sodique-calcique. Nous avons étudié les montmorillonites pour des humidités relatives comprises entre 10% et 100%, ce qui couvre les états d'hydratation attendus dans le cadre du stockage des déchets radioactifs. Pour les températures du stockage, les simulations des différents concepts prédisent une gamme de températures comprises entre 30 et 100°C (ANDRA, 2005).

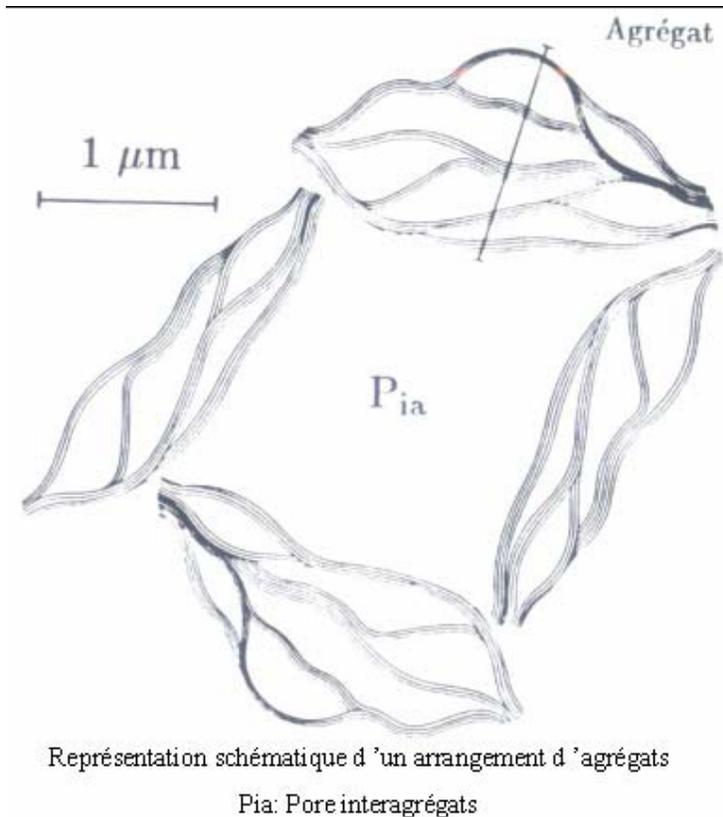


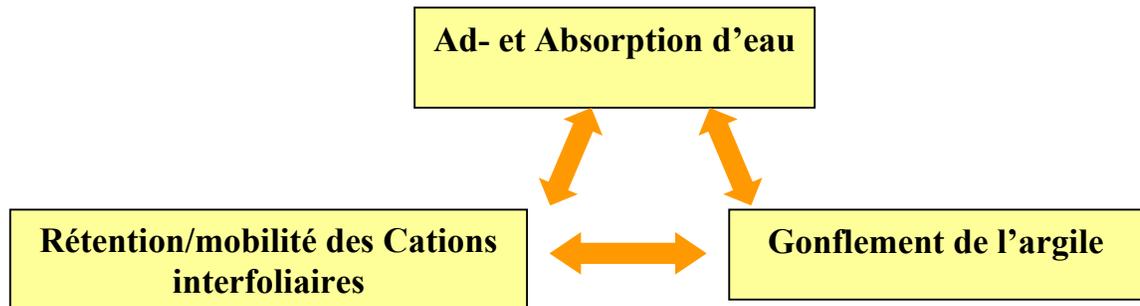
Figure 2. Représentation de l'organisation texturale d'une montmorillonite (Touret, 1988)

Les objectifs fixés pour cette thèse sont multiples :

- décrire la séquence d'hydratation des argiles en fonction de la nature du cation compensateur. Il est rapidement apparu que les séquences d'hydratation des argiles proposées dans la littérature ne prenaient pas en compte la structure multi-échelle du composé, mais essentiellement sa structure microscopique. Nous proposons donc d'étudier la structure de l'argile à différentes échelles tout au long du processus d'hydratation. Au cours de l'hydratation, les argiles présentent un gonflement macroscopique déjà longuement étudié. L'étude multi-échelle nous permet de distinguer les gonflements qui se produisent aux différentes échelles et d'expliquer pourquoi certains cations favorisent plus le gonflement que d'autres.
- décrire les mécanismes d'hydratation des argiles. Les cations compensateurs sont toujours présentés comme les plus forts puits de potentiel permettant à l'argile de s'hydrater fortement. Or, en fonction du cation compensateur inséré dans l'espace interfoliaire, les argiles s'hydratent plus ou moins, sans lien direct avec l'énergie d'hydratation des cations : ainsi une argile sodique s'hydrate plus que la même argile

calcique, alors que l'énergie d'hydratation du calcium est bien supérieure à celle du sodium. D'où l'importance d'étudier les moteurs possibles et effectifs de l'hydratation.

- relier les trois propriétés importantes de l'argile : l'hydratation, le gonflement et la mobilité des cations.



Au cours de cette thèse, nous avons mis en évidence par différentes techniques expérimentales et théoriques le rôle de chaque échelle et de chaque composante du système « argile-eau » dans l'hydratation des argiles. Plusieurs paramètres doivent être pris en compte : la nature et la charge du cation compensateur, la nature et la charge de la surface, l'accessibilité du cation pour l'eau (liée au gonflement et à la position du cation dans son site d'accueil) et la mobilité du cation (liée à la position par rapport au site d'accueil). Tous influencent fortement les propriétés d'hydratation des argiles et contribuent à expliquer les différences de comportement.

Il s'agissait ensuite de montrer l'impact de la structure multi-échelle de l'argile sur le processus d'hydratation et de déterminer les différents moteurs de l'hydratation pour les différentes échelles définies : c'est le modèle énergétique qui nous permet de faire ce lien. Les énergies sont mesurées à l'échelle de l'échantillon (échelle macroscopique) à partir de calculs électrostatiques basés sur des considérations et des structures microscopiques. Le lien entre les différentes échelles est obtenu par les énergies d'hydratation.

Classiquement, l'étude expérimentale de l'hydratation des argiles s'est souvent limitée à la caractérisation des modifications des propriétés de l'argile, par exemple par la mesure de distances interfoliaires par DRX, la caractérisation de la texture par microscopie électronique

et les isothermes d'adsorption, et la caractérisation globale des interactions physico-chimiques par calorimétrie ou par spectroscopie infra-rouge. Nous avons tenté au contraire d'étudier les propriétés des trois composantes du système : l'eau, les cations et les surfaces de l'argile, ainsi que leurs interactions communes, en fonction de l'humidité relative. Nous avons ainsi caractérisé d'une part la structure et la texture de l'argile seule (par les mesures d'isothermes d'adsorption à l'azote, les mesures de porosimétrie d'intrusion au mercure, la DRX) pour l'état sec, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en fonction de l'humidité relative. D'autre part, de manière plus originale, nous avons caractérisé l'eau et ses propriétés dans l'argile (par la technique de thermoporométrie et les isothermes d'adsorption d'eau) pour les états hydratés et saturés. Nous avons également quantifié les interactions énergétiques existant entre l'eau et l'argile. Pour cela nous avons réalisé des mesures de calorimétrie d'adsorption, d'analyse thermique à vitesse contrôlée et des expériences de conductivité pour différents états d'humidité.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous décrivons le système eau-argile aux différentes échelles à partir des données bibliographiques, ainsi que les séquences d'hydratation proposées dans la littérature. Nous y précisons également les notions qui nous serviront dans notre étude.

Nous présentons ensuite notre programme d'études expérimentales et théoriques, ainsi que le matériau et les techniques employées de manière spécifique dans la thèse.

La troisième partie présente les résultats et les interprétations sur la séquence de l'hydratation permettant de faire un lien entre l'hydratation, le gonflement et la mobilité des cations. La plupart des expériences ont été réalisées sur des argiles purifiées et échangées homoioniques par souci de simplification du système. Nous avons également réalisé les mêmes expériences sur l'argile MX 80 purifiée mixte (Na/Ca).

Les moteurs de l'hydratation, déterminés par des calculs de type électrostatique menés à l'échelle moléculaire, sont étudiés dans la quatrième partie.

1 Introduction Générale et Synthèse Bibliographique

Le cadre général de la thèse qui nous a conduits à travailler sur les propriétés d'hydratation des argiles gonflantes est celui du stockage des déchets radioactifs. Les argiles vont en effet y jouer un rôle fondamental pour limiter les échanges entre les colis de déchets et les éléments extérieurs (eau et ions) qui sont potentiellement agressifs vis-à-vis des matrices de déchets et risquent de modifier fortement les propriétés des barrières de protection des déchets. Pour les mêmes raisons, les argiles gonflantes sont également utilisées dans le cadre du stockage des déchets chimiques. Les résultats de notre étude pourront donc être utilisés dans ces deux cadres. Nous présentons donc tout d'abord les conditions de stockage des déchets radioactifs qui font de l'argile un candidat intéressant pour confiner les déchets. Nous détaillons ensuite la nomenclature et les différentes structures des argiles au sens large (que nous utiliserons pour la modélisation microscopique des énergies de surface), pour accéder ensuite aux propriétés multi-échelle des argiles gonflantes (les smectites). Cette première partie nous permet enfin de présenter le composé argileux et les interactions existant entre l'eau et l'argile, ainsi que la séquence d'hydratation des argiles généralement proposée dans la littérature.

1.1 Contexte de l'étude : le stockage des déchets radioactifs

1.1.1 Les déchets radioactifs

Les déchets radioactifs peuvent être classés selon deux critères : la *durée de vie* (temps au bout duquel la radioactivité disparaît) et la *radiotoxicité ou activité*, qui traduit son impact potentiellement toxique sur la biosphère. Le classement et les modes de gestion actuels sont donnés dans le tableau 1.1.

	Vie courte (période <30ans)	Vie longue (période >30ans)
Très faible activité (TFA)	Centre de stockage TFA	
Faible activité (FA)	Centre de stockage de l'Aube	Etudes en cours pour les déchets graphites et les déchets radifères
Moyenne Activité (MA)		
Haute Activité (MA)	Etudes en cours (loi du 30 Déc 1991+ loi 2006)	Etudes en cours (loi du 30 Déc 1991+ loi 2006)

Tableau 1.1. Répartition des déchets radioactifs en France

Les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue, sont essentiellement constitués par les combustibles usés et les déchets vitrifiés et représentent seulement 1% du volume des déchets radioactifs. La Loi du 30 Décembre 1991 ou Loi Bataille a été promulguée et constitue le cadre législatif au sein duquel sont abordés les modes de gestion possibles pour les déchets les plus actifs (ANDRA, 2001).

Dans le cadre de la loi Bataille, trois axes de recherche étaient imposés pour les déchets à Haute Activité et Vie Longue (HAVL). L'objet des recherches sur la gestion des déchets radioactifs HAVL est de définir les possibilités permettant soit de réduire le volume et l'activité des déchets, soit de les isoler de tout contact avec l'environnement, pour de très longues périodes de temps. Les trois axes de recherche sont les suivants:

- La recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation d'éléments à vie longue.
- L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains.
- L'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface.

Cette loi a servi de base aux études réalisées jusqu'en 2006. Il en résulte essentiellement la nécessité de continuer à travailler sur les différents concepts, même si le stockage en formation géologique profonde apparaît comme incontournable (ASN, 2006 ; ANDRA, 2005). Les premières études ont montré que le site choisi présentait des propriétés favorables pour le stockage en formation argileuse (argilite du Callovo-Oxfordien du site de Bure), notamment en transfert d'eau (faible perméabilité) et pour la migration des radionucléides (forte capacité de rétention des radionucléides), il apparaît encore nécessaire d'étudier et de caractériser l'argilite du Callovo-Oxfordien, pour bien comprendre tous les mécanismes et les interactions et déterminer les paramètres pertinents pour une modélisation réaliste. Pour cela, il est nécessaire entre autre de confirmer la cinétique très lente de la migration des radionucléides contrôlée par la diffusion (processus extrêmement lent), d'estimer la variabilité des coefficients de diffusion et de la perméabilité et de suivre le comportement thermique/hydrique/mécanique du stockage (CNE, 2006). Il est également nécessaire d'étudier les perturbations chimiques apportées par le béton, les composants métalliques et les déchets et leurs produits de dégradation. Des progrès significatifs ont été obtenus sur l'inventaire des déchets, la connaissance de la formation du Callovo-Oxfordien de la région de Bure, l'architecture du stockage, les barrières ouvragées et, d'une manière générale, sur les questions essentielles du point de vue de la sûreté, mais des questions plus générales restent encore en suspens, comme la réversibilité du stockage et l'extrapolation des observations et des résultats d'expériences à des périodes très longues.

De toutes les recherches, celles portant sur la migration des radionucléides, l'impact de la formation de gaz (notamment H₂) sur le stockage et l'efficacité des scellements sont considérées comme prioritaires (ASN, 2006).

1.1.2 Confinement multi-barrières

L'axe de recherche qui nous intéresse est l'étude du stockage des déchets HAVL en formations géologiques profondes (axe 2). Le but est de s'assurer de l'intégrité du système interposé entre les déchets radioactifs et l'environnement (ou biosphère) pour la période envisagée pour le stockage, soit environ 1 million d'années. Le concept de stockage généralement retenu est un concept multi-barrière avec la présence de plusieurs barrières entre les déchets et l'environnement (ANDRA, 2001, 2005 ; CNE, 2006). L'intérêt du concept multi-barrières est de limiter les conséquences d'une défaillance d'une barrière particulière.

Les différentes barrières doivent s'opposer à la circulation de l'eau pour limiter et retarder la dégradation des matériaux les constituant, limiter le relâchement des radionucléides et les confiner à l'intérieur du stockage lui-même.

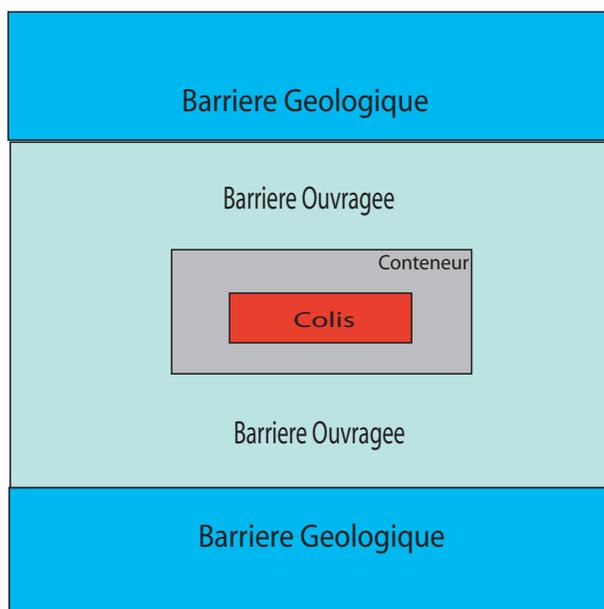


Figure 1.1. Concept envisagé pour le stockage en formations géologiques profondes

D'une manière générale, trois barrières, selon le concept envisagé, peuvent être distinguées : la matrice du **colis** de déchets et le conteneur, la **barrière ouvragée** et la **barrière géologique** (Figure 1.1.).

La première barrière est composée d'un matériau qui doit servir à contenir et confiner les déchets radioactifs. Pour les déchets HAVL, c'est le verre qui est retenu. Cette première barrière doit assurer une bonne durabilité chimique au sein du stockage. D'autres matériaux sont également présents entre le colis et la barrière ouvragée : un *conteneur* métallique (de quelques millimètres d'épaisseur) et, éventuellement, un *surconteneur* en acier plus épais dont la fonction est d'éviter ou de limiter le contact de l'eau de site avec les colis. Ils isolent les colis et offrent en outre une protection contre les rayonnements des déchets et une meilleure tenue mécanique.

La deuxième barrière est la **barrière ouvragée**. La barrière ouvragée présente de nombreux intérêts (en termes de sûreté) et possède de multiples rôles. Le premier rôle de la barrière ouvragée, chronologiquement, doit être la **limitation des flux d'eau entrants** du site

vers les déchets, pour éviter la corrosion des conteneurs et des colis et éviter une circulation convective de l'eau qui constituerait alors un vecteur potentiel d'entraînement des radionucléides. Le second rôle est d'assurer une **occupation durable des espaces résiduels du stockage**, qu'ils soient présents initialement (fractures par exemple) ou induits par la mise en place des colis de déchets (vides technologiques), afin d'immobiliser les radionucléides dans le stockage. Pour cela, les matériaux possédant de bonnes propriétés de rétention d'eau, de gonflement et de plasticité sont choisis pour composer la barrière ouvragée. Ils doivent également **retarder et atténuer la migration des radionucléides vers l'environnement**, grâce à leurs faibles perméabilités, aux faibles coefficients de diffusion des espèces dans leur structure et à leur capacité de rétention des ions. Leur fonction est également de servir de **tampon chimique** pour limiter l'action d'espèces agressives venant du site d'accueil soit pour les colis, soit pour les autres barrières (par exemple corrosion des conteneurs).

Le dernier barrage entre les déchets et l'environnement est le milieu géologique ou **barrière géologique**, qui doit présenter une grande stabilité : il est nécessaire que le milieu géologique soit massif et faiblement perturbé par la mise en place et l'évolution du colis de déchets radioactifs.

1.1.3 Propriétés des argiles

Toutes ces barrières visent à assurer un confinement performant des déchets. Pour le stockage des déchets radioactifs, la barrière ouvragée présentera des propriétés importantes (rétention d'ions, perméabilité et gonflement, plasticité, ...) tout au long de la vie du stockage (Figure 1.2.).

Il est donc important de caractériser cette barrière ouvragée de manière fine et notamment de prévoir l'évolution des propriétés de la barrière. Les matériaux qui sont envisagés dans le concept français de stockage des déchets radioactifs sont les argilites de sites (argilite de Bure) et les bentonites industrielles (comme FoCa7 ou MX80) pour la barrière ouvragée (Fowden *et al.*, 1984 ; Velde, 1992 ; Van Damme, 1995 ; Cases, 2002 ; Giese et Van Oss, 2002 ; Jullien *et al.*, 2005). Dans le stockage, ces matériaux seront soumis à différentes phases d'hydratation tout au long de la vie du stockage (Figure 1.3.).

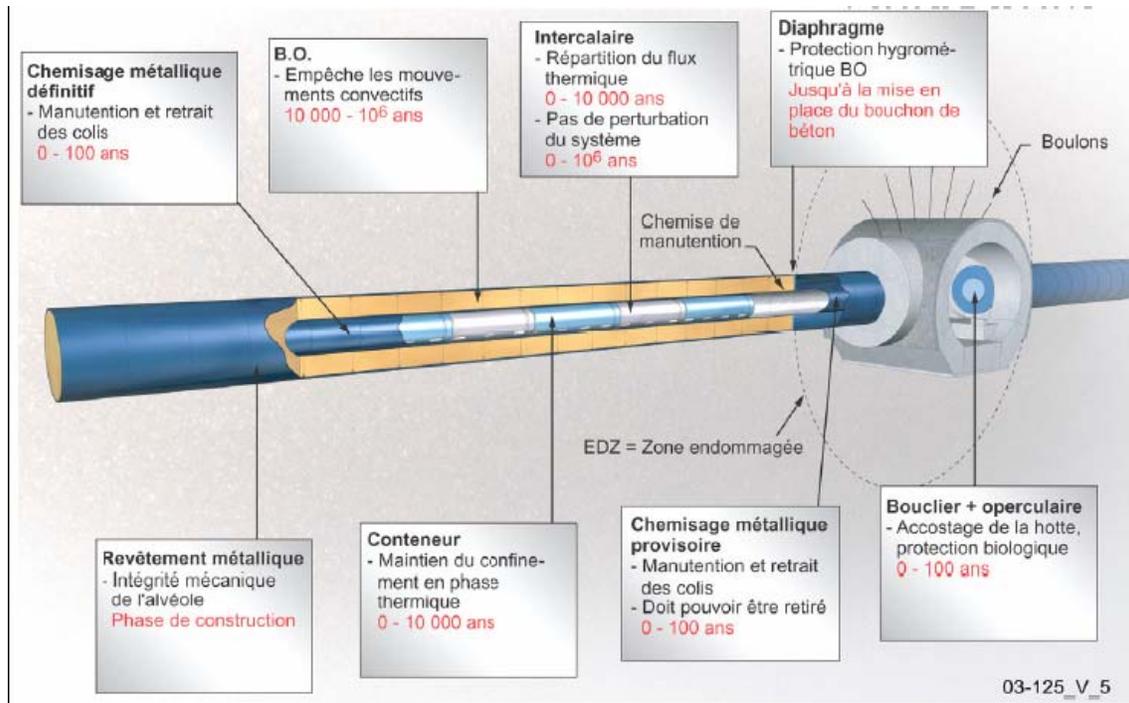
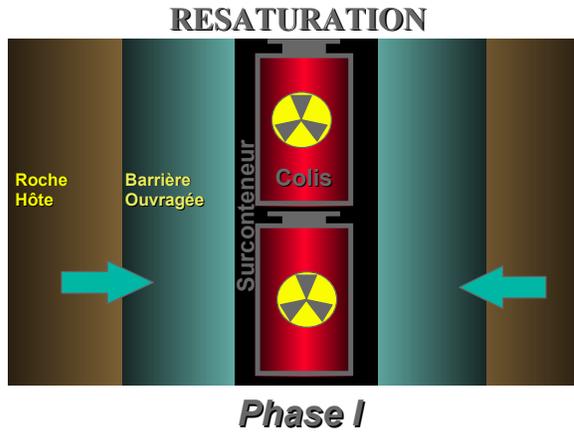
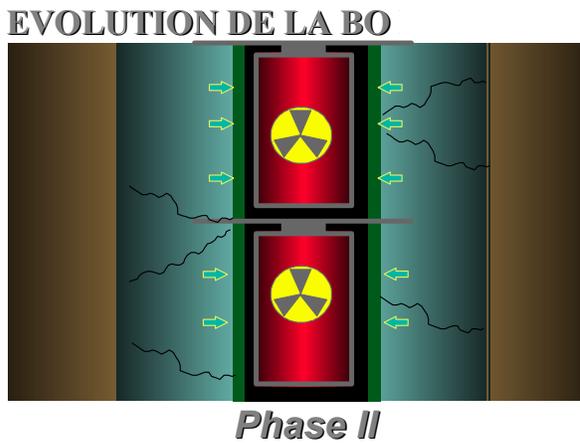


Figure 1.2. Représentation d'une alvéole de stockage (ANDRA, 2005) (BO = barrière ouvragée) et durée de vie des différents éléments

Il se produit tout d'abord une désaturation en eau de l'argile après la mise en place des colis : on pourra atteindre des humidités relatives faibles (de l'ordre de 10 à 30%), avant que la barrière ouvragée ne se resature et n'atteigne un nouvel équilibre (phase I de la Figure 1.3.). A ce stade de l'hydratation, l'argile contenue dans l'argilite peut gonfler et saturer les vides présents (au bout de 500-1000 ans environ). Ensuite, une fois la saturation de l'argile atteinte, la phase de corrosion des surconteneurs (phase II de la Figure 1.3.) puis des colis sera pleinement active, avec la libération des radionucléides (phase III de la Figure 1.3.).

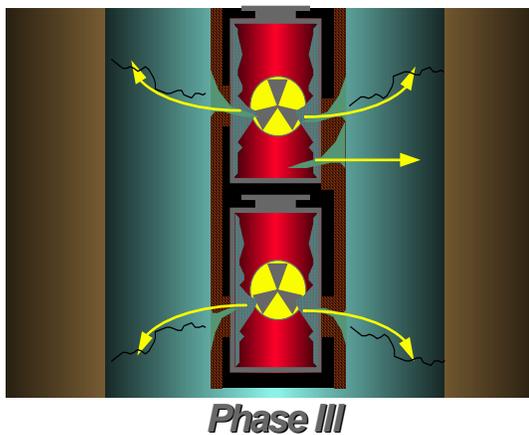


Estimation de temps phase I : 1000 ans



Estimation de durée de la phase II :
1000 à 10000 ans

ALTERATION DU COLIS, MIGRATION RN



La phase III débute après une période de
10000 ans (référence pour les évaluations
de sûreté)

Figure 1.3. Les différentes phases d'évolution du champ proche (d'après ANDRA, 2005)

Les argilites et les bentonites contiennent en grande partie des minéraux argileux qui possèdent les propriétés physico-chimiques recherchées pour constituer la barrière ouvragée : rétention des ions en surface, capacité de gonflement et d'absorption d'eau (e.g. Norrish, 1954 ; Bigorre *et al.*, 2000 ; Van Damme, 2002). Elles présentent également une faible perméabilité. De grandes quantités d'eau peuvent être retenues dans la structure de l'argile, ce qui lui permet de gonfler, parfois de manière spectaculaire, en comparaison avec les composés présentant des structures cristallographiques proches comme les illites mais qui ne peuvent pas gonfler. Sous forme compactée et cimentée (comme dans les argilites), les argiles restent un milieu poreux homogène de faible perméabilité et de forte capacité de rétention d'eau. Les isothermes d'adsorption d'eau permettent d'illustrer ce dernier propos. Elles donnent l'évolution de la teneur en eau dans les argiles, en fonction de la pression de vapeur d'eau P (jusqu'à la pression de saturation P_0). La courbe de la Figure 1.4. correspond à une isotherme d'adsorption d'eau pour la bentonite purifiée et échangée sodique sous forme de poudre (la description de la mise en œuvre des isothermes d'adsorption est donnée en Annexe III).

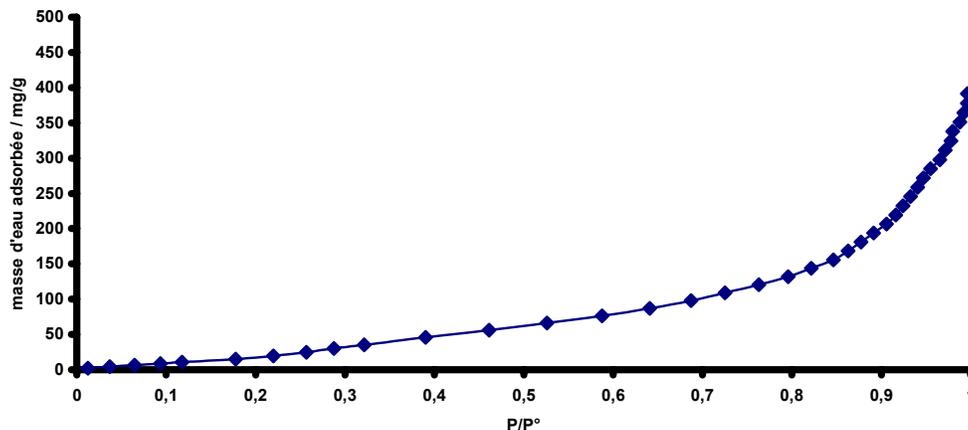


Figure 1.4. Isotherme d'adsorption d'eau réalisée à 30°C pour une montmorillonite sodique

Sur cette courbe, il apparaît clairement que les quantités d'eau adsorbées sont très importantes : on peut atteindre dans certaines conditions d'humidité relative (P/P_0), proches de la saturation, des quantités d'eau de l'ordre de 400 mg par gramme d'argile.

Pour fixer les idées, on peut rappeler que les conditions attendues par l'ANDRA pour le stockage des déchets radioactifs en milieu géologique sont (ANDRA, 2001 et 2005) :

- une température comprise entre 30°C et 100°C

- les conditions d'humidité relative comprises entre 10-30% pour l'état le plus sec et 100% pour l'état hydraté.

Pour résumer : les argiles dans le cadre du stockage en milieu géologique profond des déchets radioactifs présentent les propriétés importantes suivantes : (i) des propriétés de resaturation lente (faible perméabilité) pour retarder la dégradation aqueuse des matériaux de barrière, (ii) des propriétés de gonflement pour remplir les vides technologiques et les fissures de la zone endommagée par l'excavation et (iii) les propriétés de rétention des ions dans la structure pour limiter les flux d'ions sortants.

1.1.4 L'eau et l'argile dans le stockage géologique

Sur les longues périodes envisagées pour le stockage géologique, le transport des radionucléides est contrôlé par les flux d'eau présents dans les barrières ouvragée et géologique. Il est donc nécessaire de quantifier les différents flux d'eau présents dans le site de stockage, pour prévoir comment les radioéléments peuvent se déplacer et migrer dans l'eau de la couche argileuse et comment l'eau modifie les propriétés de l'argile. Un élément dissous peut être transporté par deux mécanismes : par diffusion due à une différence de concentration en ion (ou plus généralement à une différence de potentiel chimique) et/ou par advection en étant emporté par le mouvement de l'eau. Ainsi la disponibilité et la mobilité de l'eau dans les argiles sont des données essentielles. Ces informations sont liées à l'état de l'eau dans les milieux poreux et hydrophiles, comme les smectites. Pour répondre aux préoccupations liées à la diffusion des polluants ou de radionucléides à travers des milieux poreux, il est fondamental de décrire correctement les états de l'eau, moteur des transports, ainsi que la localisation et l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire notamment.

L'eau joue un rôle majeur dans l'évolution à long terme du stockage. Dans les matériaux argileux et notamment la bentonite MX 80, il est nécessaire de mieux cerner les propriétés de l'eau confinée dans les différentes porosités des argiles peu hydratées ou compactées, a priori assez différentes de celles de l'eau non confinée. Comment peut-on faire le lien entre une eau fortement liée à la structure de l'argile et une eau non confinée ? Il est également nécessaire de mieux comprendre les phénomènes de transport dans l'espace poreux d'un point de vue spécifique à l'argile et aux ions présents dans la structure : les coefficients

de diffusion et les mobilités en surface des feuillets changent-ils lorsqu'on modifie la structure de l'argile ? Quelle est l'influence du degré d'hydratation sur ces paramètres de transport ?

Pour résumer : l'étude de l'hydratation des argiles et la compréhension de leur réactivité sont des étapes nécessaires pour la prédiction du comportement de la barrière ouvragée.

A cet effet, il nous faut donc expliquer plusieurs points : (i) pourquoi certaines argiles s'hydratent beaucoup alors que d'autres non ? (ii) quel est le mécanisme de rétention ou de mobilité des ions dans la structure et comment est-il influencé par l'hydratation ? (iii) pourquoi certaines argiles gonflent-elles fortement par absorption d'eau et pas les autres (comme les structures TO, TOT ou TOT O), ainsi que les fortes différences en quantité d'eau entre les différentes montmorillonites en fonction du cation compensateur présent dans l'espace interfoliaire ?

Les principaux phénomènes se produisent à l'échelle moléculaire et les résultats des expériences sont généralement analysés à l'échelle macroscopique. Le lien entre les différentes échelles doit donc être explicité.

1.2 Description des argiles

1.2.1 Présentation générale

1.2.1.1 Définitions des argiles

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) (Mackenzie, 1963).

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 (Agricola, 1546). Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de **plasticité**, de **taille de particules** et présentaient les argiles comme des **matériaux réfractaires** (Guggenheim and Martin, 1995). L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde (notamment Bailey, 1980).

Malheureusement, encore aujourd'hui, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire d'y faire des choix.

En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates (Bailey, 1980). Toutefois une définition plus minéralogique et consistant à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également : dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

Pour résumer : les argiles font partie des phyllosilicates. Cette assimilation des argiles permet de faire un premier lien entre l'échelle macroscopique (propriétés de plasticité, de tailles de grains et de réponse à une sollicitation thermique) et l'échelle microscopique (structure des phyllosilicates).

Quel est l'impact de cette structure lamellaire sur les propriétés de l'argile ?

1.2.1.2 Nomenclature des argiles

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux (Bailey, 1980). Les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : une couche est une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la Figure 1.5.

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

En considérant le feuillet et la zone interfoliaire, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile à partir de ses deux éléments constitutifs.

Tous les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4 . Ils sont formés par des arrangements de

tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuillets de grande dimension et dont la structure de base est Si_2O_5 , grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène. Deux structures de base sont également utilisées: la structure brucite et la structure gibbsite. Ces trois structures vont nous permettre de reconstruire toutes les structures des phyllosilicates, en faisant quelques hypothèses, par empilement des structures élémentaires (Douillard et Salles, 2004).

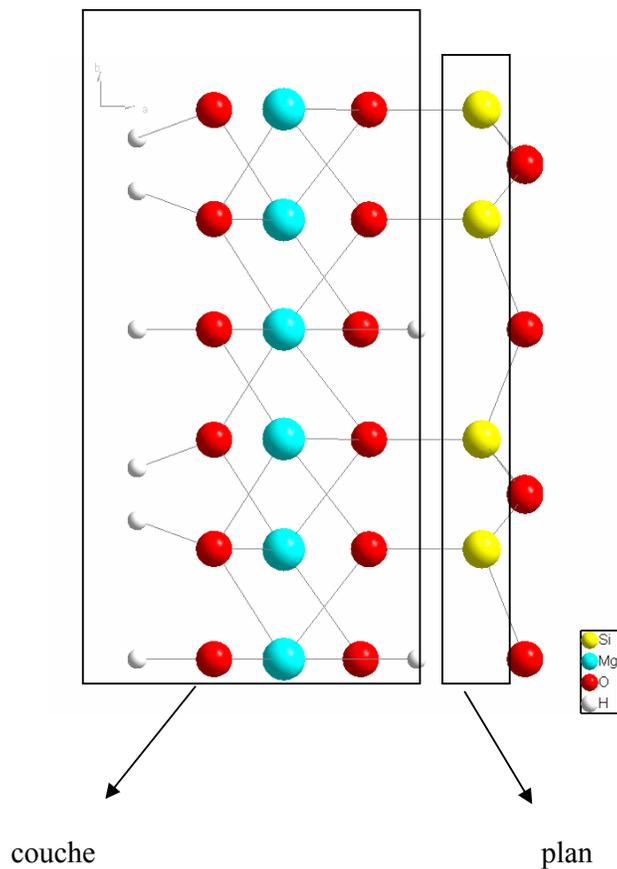


Figure 1.5. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes

La brucite, ou hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est un composé naturel. Sa structure (cf Figure 1.6.) se compose d'octaèdres d'hydroxyde de magnésium qui s'empilent les uns sur les autres. La charge finale est nulle, car le magnésium porte une charge +2 et les six hydroxydes portent chacun une charge -1, qui doit être partagée entre trois magnésiums.

La structure brucite est présente dans certains phyllosilicates.

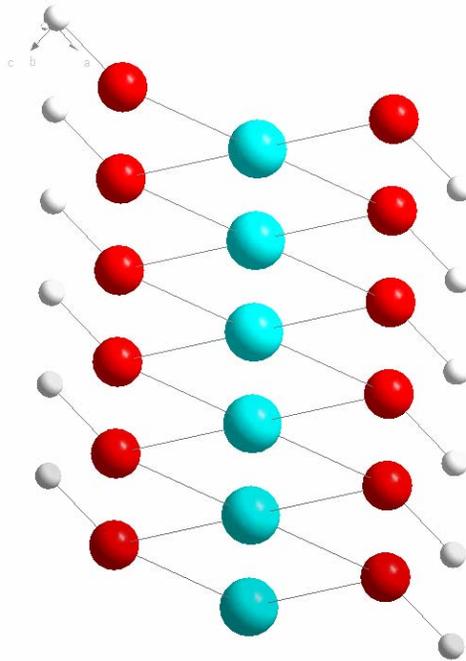
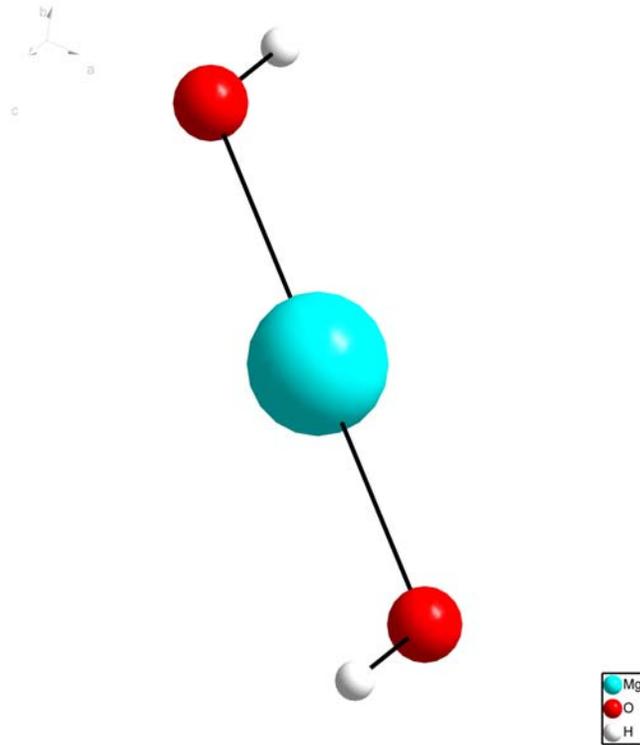


Figure 1.6. Brucite : $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Une autre structure de base est la structure de feuillets de gibbsite ou $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, où des atomes d'aluminium remplacent les atomes de magnésium (cf Figure 1.7.). L'excédent de charge, puisque Al^{3+} remplace Mg^{2+} , nécessite l'absence d'un tiers des atomes centraux pour avoir une couche neutre :

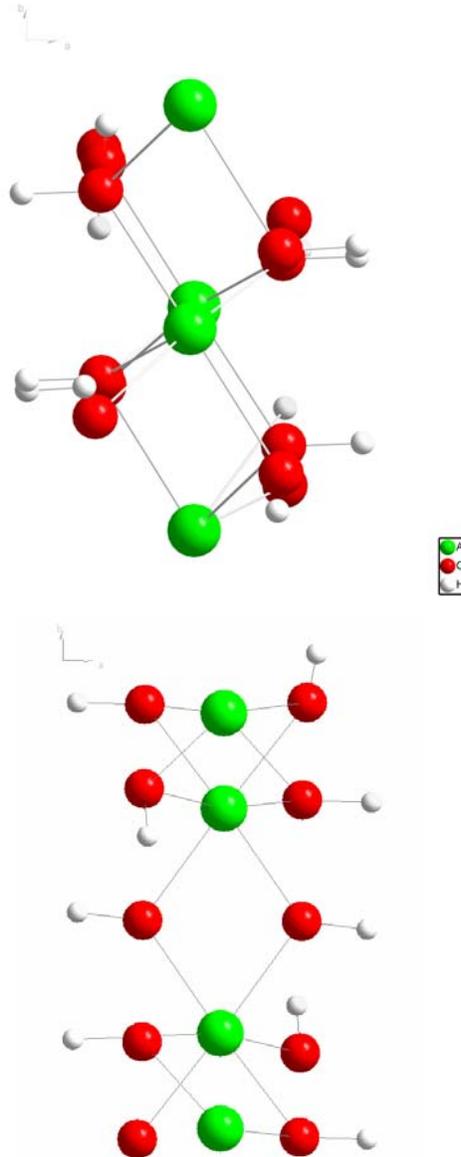


Figure 1.7. Gibbsite : $\text{Al}(\text{OH})_3$

Grâce à ces deux structures, on peut introduire la notion de composés **dioctaédrique** et **trioctaédrique**. Ces termes signifient simplement que l'on a respectivement deux ou trois cations dans les trois sites octaédriques disponibles. Ces sites octaédriques sont ceux

qu'occupent les atomes d'aluminium et de magnésium dans la gibbsite et la brucite respectivement, et leur nom vient du fait que ces localisations sont entourées par six atomes d'oxygène, qui forment un octaèdre plus ou moins régulier. On peut donc dire qu'un composé formé par des couches de tétraèdres de silice et des couches de gibbsite sera dioctaédrique (par exemple la kaolinite, Figure 1.8a), alors que le même composé, formé avec les mêmes couches de silice et des couches de brucite, sera dit trioctaédrique (par exemple la serpentine, Figure 1.8b).

Connaissant à présent les principales briques élémentaires de la construction cristallographique des phyllosilicates, nous pouvons nous intéresser à la classification des composés (Tableau 1.2.). Tous les composés argileux sont globalement neutres, mais il peut arriver que des substitutions (échange d'un atome de la structure par un atome différent et de charge différente) se produisent dans la composition des feuillets. Il est alors nécessaire d'avoir des éléments chargés entre les feuillets (espace interfoliaire).

Le schéma général organise les différents composés, dans le cas de pôles purs, selon le type d'empilement mis en jeu, le nombre de feuillets et la charge électrique portée par les feuillets par unité formulaire (Salles, 2003 ; Douillard et Salles, 2004). Il s'agit de la classification émise par l'A.I.P.E.A. et présentée par Bailey (1980). Le premier groupe de composés possède un type de feuillet 1:1, c'est à dire ayant une structure obtenue par assemblage d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T) de base. Dans ce cas, la structure porte idéalement une charge proche de 0 par feuillet. Ce groupe correspond au groupe de la **kaolinite-serpentine** (de structure **TO**).

On passe ensuite aux composés présentant un type structural avec une couche de tétraèdres de part et d'autre de la couche octaédrique (de structure **TOT**). Dans ce cas, l'étude de la charge est importante pour pouvoir différencier les différents composés et les espèces présentes dans l'espace interfoliaire. Les feuillets qui présentent une charge nulle idéale et dans le cas de pôles purs : le groupe des **pyrophyllites-talcs** (de structure **TOT**), dont la charge des feuillets doit être proche de 0 et qui se dissocie en deux sous-groupes (l'un dioctaédrique et l'autre trioctaédrique). En introduisant les substitutions, c'est-à-dire si on augmente la charge, on décrit le groupe des **smectites (TOT M⁺)**, pour lesquelles la charge varie de 0.2 à 0.6 e⁻/maille environ et on distingue les smectites dioctaédriques, comme la montmorillonite et la beidellite, et les smectites trioctaédriques, telles que la saponite. La montmorillonite possède la même structure que la pyrophyllite, avec des substitutions aléatoires des aluminiums en

magnésium (ou d'autres atomes de charge plus faible) dans les sites octaédriques, ce qui crée un déficit de charges et donc nécessite la présence de cations compensateurs pour rendre le composé neutre. Les propriétés de ces cations structuraux provoquent la présence de molécules d'eau en quantités variables.

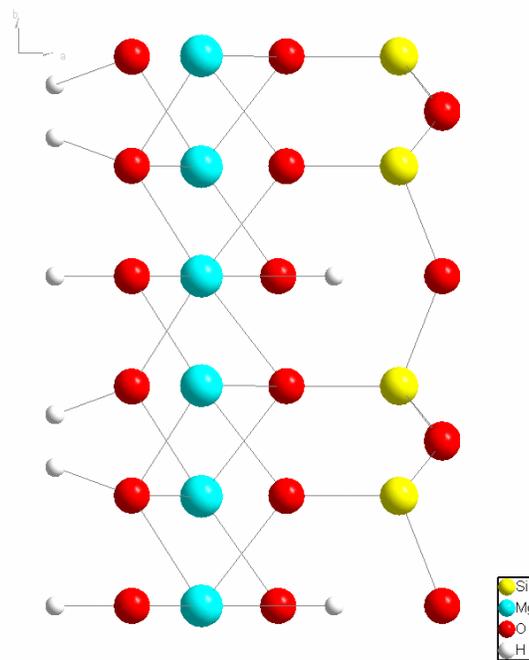
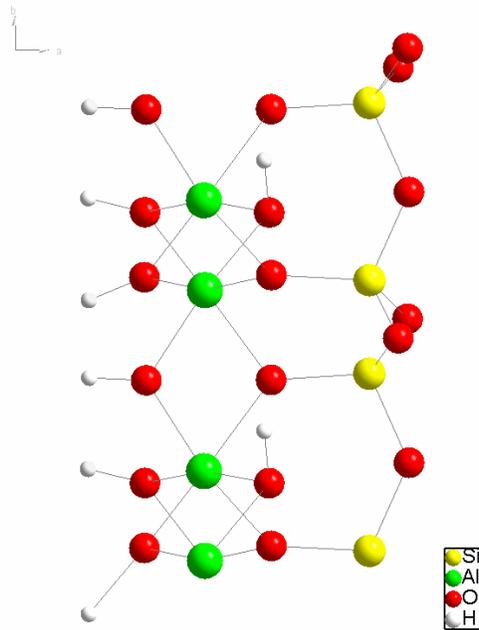


Figure 1.8. Représentations des structures de la kaolinite (a) et de la serpentinite (b)

Layer Type	Group (x = charge per formula unit)	Subgroup	Species*
1:1	Kaolinite-serpentine	Kaolinite	Kaolinite, dickite, halloysite
	$x \sim 0$	Serpentine	Chrysotile, lizardite, amesite
2:1	Pyrophyllite-talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
	$x \sim 0$	Talc	Talc
	Smectite	Dioctahedral smectite	Montmorillonite, beidellite
	$x \sim 0.2-0.6$	Trioctahedral smectite	Saponite, hectorite, saunonite
	Vermiculite	Dioctahedral vermiculite	Dioctahedral vermiculite
	$x \sim 0.6-0.9$	Trioctahedral vermiculite	Trioctahedral vermiculite
	Mica#	Dioctahedral mica	Muscovite, paragonite
	$x \sim 1$	Trioctahedral mica	Phlogopite, biotite, lepidolite
	Brittle mica	Dioctahedral brittle mica	Margarite
	$x \sim 2$	Trioctahedral brittle mica	Clintonite, anandite
	Chlorite	Dioctahedral chlorite	Donbassite
	x variable	Di, trioctahedral chlorite	Cookeite, sudoite
		Trioctahedral chlorite	Clinochlore, chamosite, nimite

Tableau 1.2. Classification des phyllosilicates (Bailey, 1980) (X représente la charge du feuillet)

La famille suivante possède une charge de feuillet comprise entre 0.6 et 0.9 et regroupe les **vermiculites**, qui sont elles aussi soit dioctaédriques, soit trioctaédriques.

Le groupe correspondant à une charge égale à 1 ou 2 est le groupe des **micas (TOT M⁺)**. Les micas présentent généralement la particularité de ne pas accueillir de grandes quantités d'eau dans leurs espaces interfoliaires, contrairement aux smectites. Cette propriété des micas est une conséquence directe de la densité de charges électriques forte des feuillets et de l'espace interfoliaire qui provoque des interactions liantes fortes entre les feuillets.

Le dernier groupe classé dans les phyllosilicates porte une charge variable et comprend trois sous-groupes. En effet, dans les **chlorites (TOT O)**, on peut trouver soit des chlorites dioctaédriques (comme la donbassite), soit des chlorites di-trioctaédriques, soit des chlorites trioctaédriques, car les chlorites sont composées d'une structure type pyrophyllite-talc (formée par une couche brucite ou gibbsite enserrées par deux couches de silicates) à laquelle on rajoute, dans les espaces interfoliaires, une couche brucite ou gibbsite. Ce qui permet théoriquement d'avoir trois types de chlorites et donc les trois sous-groupes différents cités précédemment. Il est à noter, dès à présent, que les substitutions peuvent être nombreuses dans le cas des chlorites et de toutes les natures, aussi bien dans les sites tétraédriques (*i.e.* les

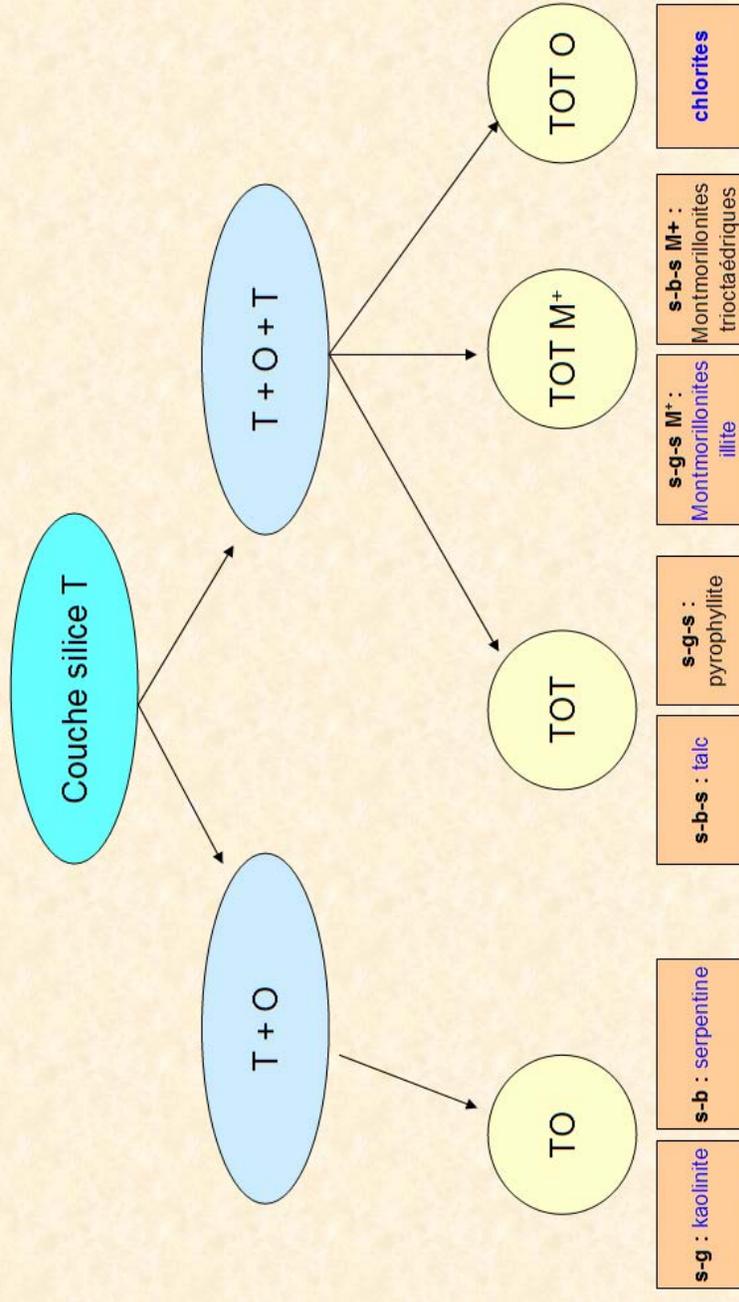
couches de silicates où un silicium serait remplacé) que dans les sites octaédriques (les couches de brucite ou de gibbsite).

Ce classement, présenté par Bailey (1980), en accord avec d'autres classifications (Caillère *et al.*, 1982 ; Bruno, 1993 ; Besson *et al.*, 1990), repose sur une nécessité d'ordonner les composés selon des critères facilement mesurables, comme la charge des feuillets. La diffraction X et celle des neutrons et le développement de techniques analytiques modernes ont permis la détermination précise des principales structures.

Toutes ces différences de propriétés structurales ont également une importance sur les propriétés chimiques, comme la capacité d'échange cationique, lorsque des cations sont présents dans la zone interfoliaire. Il peut également y avoir des variations (i) de la composition chimique par remplacement des cations constitutifs aluminium, magnésium et silicium (qui sont les atomes de base) par d'autres cations, (ii) de la nature et la quantité de cations interfeuillets et (iii) de la quantité d'eau pouvant être contenue. Il faut également rappeler que les nomenclatures ne considèrent que les composés à l'état pur et qui sont très différents de la réalité naturelle beaucoup plus complexe. Il existe donc une grande diversité de composés naturels et c'est pourquoi la mise en place d'une nomenclature officielle et acceptée de tous est fondamentale, mais pose encore des problèmes.

Pour résumer : la nomenclature des argiles peut s'envisager comme un empilement de tétraèdres et d'octaèdres, et de couches différentes dans la zone interfoliaire. On peut alors passer du T-O (pour la kaolinite et la serpentine) au T-O-T : TOT seul (talc et pyrophyllite), TOT avec cations dans l'espace interfoliaire (smectites,...), puis au T-O-T -O (pour la chlorite), en remarquant que le dernier O représente seulement la couche de brucite positionnée dans la zone interfoliaire. Parallèlement à l'évolution de la structure se produit également une évolution de la charge. On passe ainsi de composés peu ou pas chargés (en TO et TOT) à des composés très chargés (TOT O).

Nomenclature des Argiles



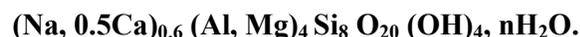
1.2.1.3 Montmorillonite (TOT M⁺)

La présentation générale des argiles nous a permis de replacer les smectites par rapport à leurs structures dans la gamme des argiles. Les smectites et notamment la montmorillonite présentent un comportement différent d'autres argiles : sa structure se modifie au cours de son hydratation.

La montmorillonite, décrite par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France) (Bailey, 1991 ; Deer *et al.*, 1965), fait partie de la classe chimique des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets : on remplace certains aluminiums par des atomes de charge inférieure (comme par exemple le magnésium pour la montmorillonite contenue dans MX80). Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre (Figure 1.9.). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na⁺) et le calcium (Ca²⁺). Certaines impuretés, telles que du potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé.

Le groupe d'appartenance est le groupe des smectites (composés ayant un fort pouvoir absorbant d'eau et des capacités d'échange de cation). De fait, en présence d'eau, la montmorillonite est « gonflante », c'est à dire qu'elle absorbe l'eau dans l'espace entre les feuillets, appelé espace interfoliaire, et dans toute autre porosité accessible. En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté. Cet état modifie les forces électriques et provoque un éloignement des feuillets les uns des autres, d'où le gonflement. L'influence de l'état d'hydratation de l'argile sur le gonflement de la structure peut être compris qualitativement en considérant les forces électrostatiques existant entre le cation interfoliaire et la surface. Ces forces diminuent lorsque des molécules d'eau viennent écranter les interactions électrostatiques. On peut donc relier les notions d'hydratation des argiles et de gonflement avec les interactions électrostatiques.

Une formule structurale typique d'une montmorillonite est :



De système cristallin monoclinique et de groupe d'espace C2/m (12), les paramètres de la maille sont (Tsipurski and Drits, 1984; Deer *et al.*, 1965, Yan *et al.*, 1996):

$$a = 5.17 \pm 0.02 \text{ \AA} ; b = 8.94 \pm 0.02 \text{ \AA} ; c = 9.95 \pm 0.06 \text{ \AA} ; \beta = 99^{\circ}54' \pm 30'$$

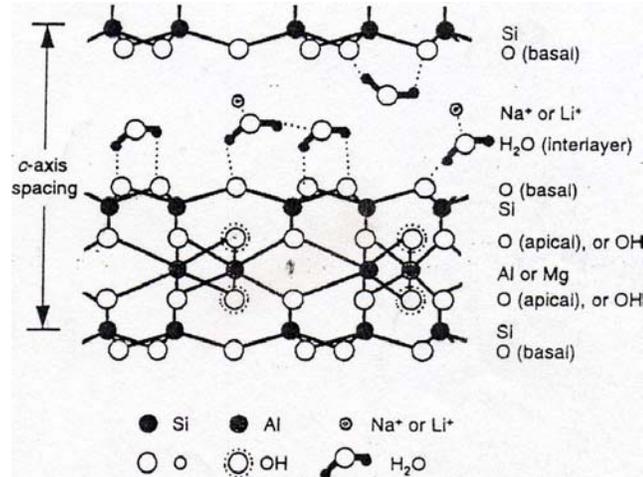


Figure 1.9. Schéma de la montmorillonite (Yan *et al.*, 1996)

Par définition des phyllosilicates, la structure de base de la montmorillonite est formée par un tétraèdre de SiO₄ et un octaèdre de AlO₆. Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al³⁺ par Mg²⁺.

Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale. La Figure 1.10. donne la distribution des tétraèdres, la position des oxygènes basaux et la position favorable pour un cation compensateur.

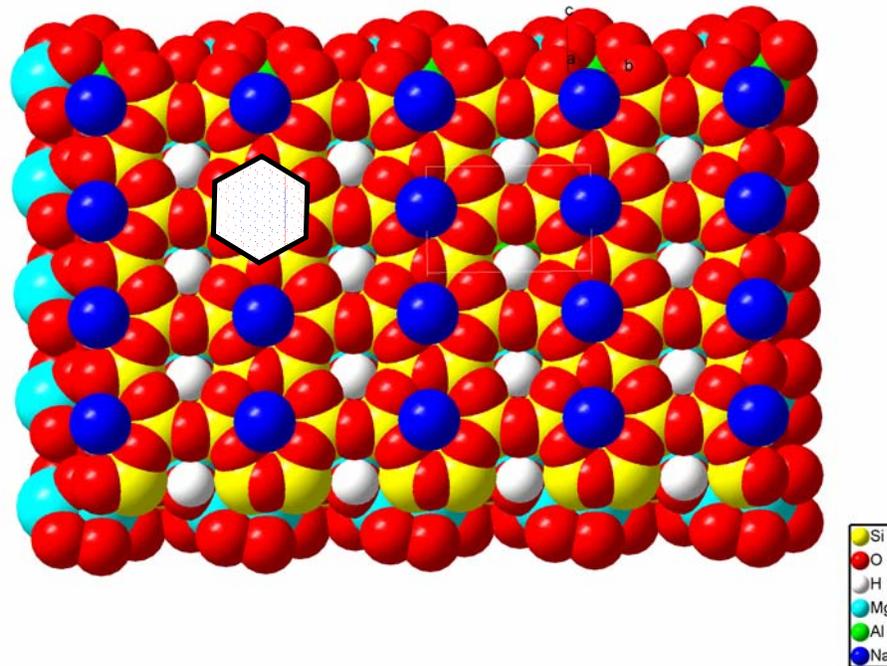
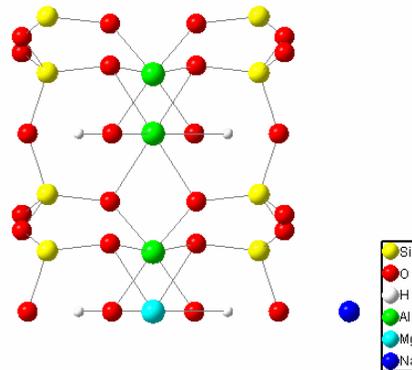


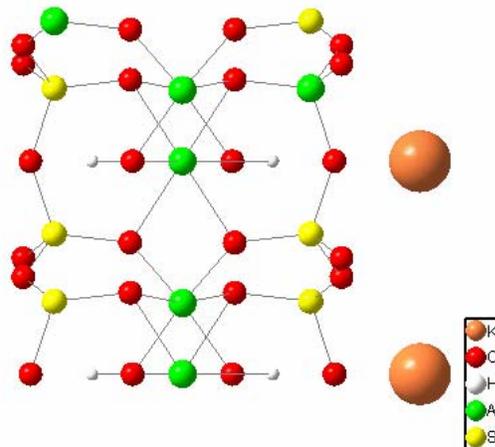
Figure 1.10. Représentation des sites hexagonaux autour des cations formés par les oxygènes

Certains cations monovalents sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales, comme les cations alcalins K, Rb, Cs qui possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité. Ils peuvent cependant atteindre une position proche de ces cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes : c'est ce qui se passe par exemple pour l'ion K^+ . Les interactions cation-surface sont donc différentes en fonction de la nature du cation : les petits cations (Li et Na pour les cations compensateurs alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, alors que les cations plus gros (Rb et Cs pour les cations compensateurs alcalins) ne le peuvent pas. Les positions de ces cations peuvent être suivies par les expériences de diffraction des Rayons X : les espacements interfoliaires augmentent quand on passe du cation Li au cation Cs en position interfoliaire (Ferrage, 2004 ; Berend, 1991, Calvet, 1974).

A ce stade, nous pouvons rappeler que les composés solides proches de la montmorillonite, sont classés en fonction de l'emplacement prédominant des charges. Si les charges se trouvent préférentiellement dans les tétraèdres, les composés seront appelés *beidellite*, *nontronite* (selon le type et la nature de l'atome octaédrique prédominant), tandis que si les charges se trouvent majoritairement dans les sites octaédriques, les composés sont des *montmorillonites* (Figure 1.11).



Structure de montmorillonite-Na



Structure d'une beidellite-K

Figure 1.11. Structures schématiques d'une montmorillonite et d'une beidellite

Ce qui peut se résumer de la façon suivante :

pour un composé de formule $(Al_{2-y}Mg_y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2E^{+}_{x+y}, nH_2O$
si $y > x$, il s'agit d'une montmorillonite
si $y < x$, il s'agit d'une beidellite

où E^+ est le cation compensateur.

Pour les pôles purs (c'est-à-dire contenant uniquement des beidellites ou des montmorillonites, le paramètre y et x respectivement sont nuls). Toutefois, les pôles purs

n'existent quasiment pas dans la réalité et on trouve généralement des composés plus complexes pour lesquels on applique la définition plus opérationnelle donnée précédemment. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, ce cation compensateur peut être un cation alcalin (chargé +1), un cation divalent (chargé +2) ou un cation portant des charges beaucoup plus fortes. Toutefois les cations que l'on rencontre le plus fréquemment sont les cations chargés +1 et +2.

Cette différence de position de la charge électrique provoque une différence de comportement entre les composés. En effet, toujours en considérant les interactions électrostatiques, on peut comprendre pourquoi les beidellites s'hydratent moins facilement que les montmorillonites (Tessier, 1984 ; Coulon, 1987) : les interactions existant entre les cations interfoliaires et les charges dues aux substitutions sont plus fortes quand les substitutions se trouvent en position tétraédrique (beidellite) que lorsqu'elles sont en position octaédrique (montmorillonite). Qualitativement et à charge à peu près égale, seules les distances varient et donc plus la distance entre les charges est grande et plus les forces électriques de type coulombien sont faibles.

Nous pouvons aussi rappeler une propriété intéressante de ce composé, à savoir sa capacité d'échange cationique (CEC), qui est comprise entre 80 et 150 méq/100 g d'argile, selon la taille des particules, la nature des cations et le taux d'hydratation. La CEC correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et échangées dans la structure. La valeur de CEC de la montmorillonite signifie que les cations ne sont pas irrémédiablement liés aux feuillets et que l'hydratation influence les liaisons cations-feuillets.

La montmorillonite la plus communément étudiée est *la montmorillonite du Wyoming*, dont la formule structurale moyenne, en considérant les éléments principaux est :



Cette montmorillonite correspond à l'argile contenue dans la bentonite MX 80 qui sera l'objet de notre étude expérimentale et théorique.

Cette formule montre que la formule structurale des montmorillonites varie dans de fortes proportions, si l'on compare cette dernière formule avec la formule théorique des smectites. Ces différences de composition sont dues aux conditions de formation du matériau argileux (pression, température, composition chimique des matériaux initialement présents,...). Cependant ces différences de composition chimique et de positions des substitutions sont une des clés de la compréhension du processus d'hydratation, ainsi que la nature électrique de la smectite.

1.2.2 Les smectites à l'échelle microscopique

1.2.2.1 Description microscopique de la montmorillonite

Les caractéristiques microscopiques des feuillets nous permettent de comprendre les propriétés moyennées que nous observons au niveau macroscopique : la tenue mécanique des argiles, les propriétés électriques, les propriétés d'échange et de rétention des ions... Une relation explicite existe donc entre ces deux échelles.

La Figure 1.12. donne une vision de ce qu'est structuralement une montmorillonite au niveau microscopique et de l'importance de la symétrie. Les éléments constitutifs sont le silicium, l'aluminium, le magnésium, le proton et l'oxygène. La structure de la Figure 1.12. est donnée dans le plan (ac).

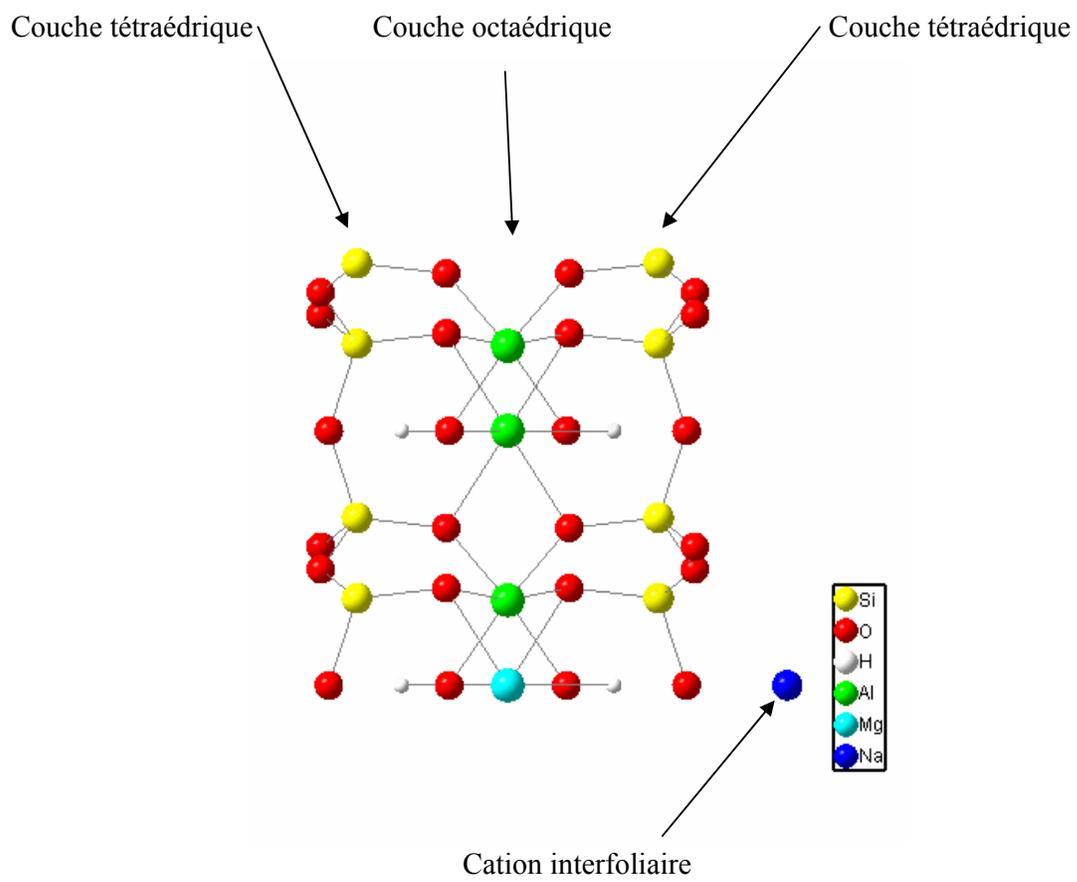


Figure 1.12. Structure moléculaire d'une montmorillonite saturée au sodium

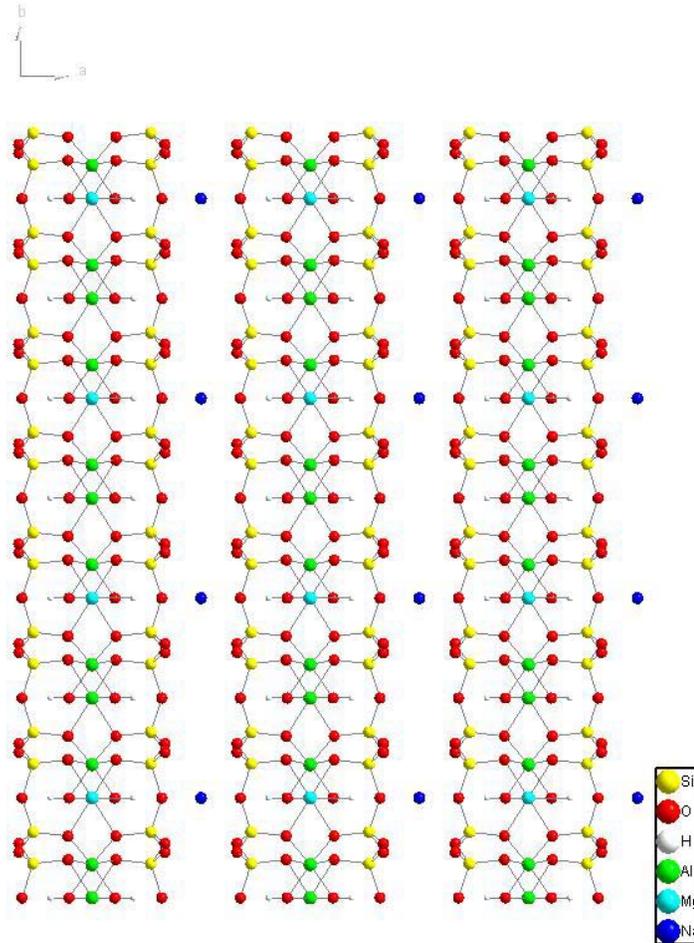


Figure 1.13. Structure de montmorillonite développée selon les axes a et c

Sur la structure développée selon l'axe c de la Figure 1.13., on peut voir la présence des espaces poreux bidimensionnels que forment les espaces interfoliaires dans lesquels les cations compensateurs peuvent se déplacer plus ou moins facilement en fonction de l'état d'hydratation et en fonction du gonflement interfoliaire.

1.2.2.2 Influence du cation dans la structure

Dans la structure des argiles, seule la position des cations échangeables n'est pas déterminée avec précision, car ils peuvent passer d'un site d'accueil (site hexagonal) à un autre, selon les conditions d'humidité relative et énergétique auxquelles ils sont soumis. La notion de sites d'accueil n'a de sens que tant que le cation reste lié à la surface argileuse, c'est-à-dire pour les faibles humidités relatives. Le mouvement des cations peut être suivi par

des mesures de conductivité électrique (Mamy, 1968 ; Belarbi *et al.*, 1997 ; Médout-Marère, 1999 ; Haouzi *et al.*, 2004) : lorsque les cations sont hydratés, les feuillets sont suffisamment écartés pour permettre aux cations de passer d'un site à un autre, et l'on mesure un courant électrique. Ce courant est évidemment fonction du cation compensateur et des interactions entre la surface argileuse et le cation. Toutefois, il existe également un courant électrique à l'état sec qui reste généralement attribué aux cations compensateurs, bien que généralement la structure argileuse soit décrite comme figée pour l'état sec (Jonscher, 1983 ; Calvet, 1972 ; Haouzi *et al.*, 2004 ; Médout-Marère *et al.*, 2000).

Pour de nombreux auteurs, le cation compensateur semble jouer un rôle prépondérant dans la structure (du fait des interactions électrostatiques) et également dans le processus d'hydratation (du fait de son énergie d'hydratation forte). Pezerat et Mering (Pezerat *et al.*, 1967) ont déterminé une cote z pour le sodium en position de cation échangeable par rapport au feuillet dans une montmorillonite sodique anhydre de $0,85 \text{ \AA}$, ce qui signifie que le cation se trouve proche du feuillet et de la cavité hexagonale. Le lithium (Li^+) et le sodium (Na^+) ne peuvent pas être distingués, car ils se retrouvent totalement piégés dans les cavités qui sont de taille supérieure à leur rayon atomique, et leurs positions sont entièrement déterminées par les attractions dues aux feuillets (Calvet, 1972). Pour les autres cations, à l'état anhydre, les positions d'équilibre des cations K^+ , Rb^+ et Cs^+ sont fixées par des contraintes stériques (les cations sont tangents aux atomes d'oxygène du réseau et ne peuvent rentrer dans les cavités du fait de leur taille trop importante). On peut donc s'attendre à une différence de comportement entre les cations qui vont pouvoir se placer très près de la substitution (comme Li et Na) et ceux qui en seront plus éloignés. Cette différence, notamment en termes de forces électrostatiques, correspond à ce que l'on observe si l'on détermine les énergies d'activation des cations dans les argiles pour l'état sec (Belarbi *et al.*, 1997 ; Haouzi *et al.*, 2004). En effet, on obtient alors la séquence énergétique suivante en fonction du cation : $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Cette séquence énergétique peut être mise en parallèle avec la séquence de teneurs en eau $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ (Chiou et Rutherford, 1997 ; Berend, 1991, Hall et Astill, 1989 ; Keren et Shainberg, 1975). Il semble donc que les montmorillonites, contenant les cations les plus fortement et profondément fixés, adsorbent le plus d'eau dans leur structure. Ce résultat semble a priori contradictoire si on ne tient compte que de l'accessibilité du cation et pas de l'énergie d'hydratation.

L'observation géométrique précédente signifie que les feuillets sont déjà partiellement ouverts dans le cas des gros cations, même à l'état sec : le début de l'hydratation de ces argiles devrait donc être moins difficile, par rapport à celui des argiles contenant des ions

lithium et sodium. Or les espacements interfoliaires mesurés par DRX (Glaeser et Méring, 1968 ; Berend, 1991 ; Ferrage, 2004) démontrent que, pour la montmorillonite sodique, l'eau ne rentre pas immédiatement dans l'espace interfoliaire pour hydrater le cation, contrairement aux autres montmorillonites. Il y a donc une véritable différence de comportement dans le cas des argiles sodique et lithique. En outre l'attraction exercée par les ions lithium et sodium est plus forte que celle exercée par les autres ions alcalins, du fait de leur petite taille et donc de leur pouvoir polarisant¹. On peut assimiler le pouvoir polarisant d'un ion, c'est-à-dire sa capacité à modifier les interactions existant par exemple entre les molécules d'eau, à sa capacité à s'hydrater. La capacité d'une argile à s'hydrater est un compromis entre les forces de cohésion de l'argile, et notamment les fortes interactions cation-surface, et la capacité des ions à fixer les molécules d'eau et à modifier leurs nuages électroniques. Cette capacité des ions à s'hydrater est directement reliée à la capacité des ions à s'échanger. En effet, si le cation a une forte tendance à s'hydrater de manière totale, c'est-à-dire si le cation possède une couche d'hydratation complète, il se détache plus facilement de la surface et peut donc plus facilement être échangé. Ainsi, les cations Li et Na sont des cations facilement échangeables, contrairement à K, Rb, Cs pour les alcalins (Bigorre *et al.*, 2000).

Dans les argiles gonflantes, tous les cations compensateurs sont *a priori* tous échangeables et la capacité d'échange doit dans ce cas proportionnelle à la charge du feuillet. En réalité, la capacité d'un ion à s'échanger dépend de son accessibilité et donc aussi de l'état d'hydratation des argiles et de la concentration de charges. Une illite, qui est également un composé chargé, gonfle très peu voire pas du tout et ne permet pas un échange facile du cation compensateur, dans ce cas le potassium. Ainsi, pour comprendre la notion de cations compensateurs, il faut définir le potentiel de paires entre le cation et le feuillet, qui est composé de deux contributions (Pezerat *et al.*, 1967): la contribution électrostatique dans le système à l'équilibre des ions et des charges et la contribution osmotique des ions. Ces deux contributions dépendent de l'état d'hydratation considéré. En effet, la contribution osmotique correspond à la tendance à diluer les charges présentes dans l'espace interfoliaire pour équilibrer les concentrations d'ions (essentiellement de cations compensateurs) entre l'espace interfoliaire et la porosité mésoscopique. Cette dernière composante correspond à la possibilité pour un ion de participer à un phénomène osmotique. Pour cela le cation doit pouvoir s'hydrater totalement et devenir mobile pour accéder, notamment dans le cas de l'espace interfoliaire, au centre de la porosité. La composante osmotique la plus forte est celle

¹ Le pouvoir polarisant d'un ion dépend par définition de sa charge et de son rayon et représente la capacité d'un ion à modifier les nuages électroniques des ions et molécules s'approchant de lui

des cations Li et Na, même si la balance entre composante électrostatique/ composante osmotique doit être prise en compte.

La nature et la position de la charge interfoliaire joue un rôle fondamental pour le mécanisme de l'hydratation. Il apparaît également que la position de la substitution à l'intérieur du feuillet joue un rôle non négligeable, comme nous l'avons vu quand on compare les résultats entre les beidellites et les montmorillonites. Un dernier point concerne la délocalisation de la charge. En effet, on peut distinguer les composés possédant une charge interfoliaire délocalisée sur tout un feuillet comme les chlorites et les composés présentant une charge interfoliaire plus localisée comme dans les smectites où le cation représente la compensation de charges. On observe une différence de comportement importante entre ces deux composés : les chlorites ne gonflent pas et restent à des espacements interfoliaires proches de 14 Å, alors que les smectites présentent un gonflement (Bailey, 1991). Comment expliquer cette différence ? La première différence importante est la densité de charges qui est plus forte pour la chlorite que pour la montmorillonite. En plus, on peut penser que la délocalisation de la charge sur tout un feuillet pour la chlorite impose des charges partielles plus faibles sur tous les atomes, alors que la charge du cation compensateur, elle, est plus forte mais plus localisée.

Les critères importants de la structure microscopique des argiles sont essentiellement des paramètres de charge : la position, la nature et le degré de la substitution, la position et la nature de la charge interfoliaire et la délocalisation de la charge sur tout le feuillet. C'est cette structure qui permet à la smectite de s'hydrater et de gonfler. Pour les montmorillonites lithiques et sodiques, le gonflement qui se produit dans l'espace interfoliaire peut être décomposé en deux gonflements : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique qui se produit après. Pour les autres cations, seul le gonflement cristallin est observé.

1.2.2.3 L'eau à l'échelle microscopique

La compréhension du phénomène d'hydratation des argiles passe également par la connaissance des propriétés de l'eau à l'état liquide et de l'eau d'hydratation des argiles. En effet, Habert (2001) propose de considérer l'eau d'hydratation de l'argile comme un composant à part entière de l'argile et définit donc un état smectique de l'argile.

L'eau est un liquide qui possède des propriétés caractéristiques du fait de la présence de liaisons hydrogènes fortes : à température ambiante, l'eau pure devrait être un solide. Mais la présence de liaisons hydrogènes reliant les molécules entre elles lui donne des caractéristiques très particulières. La structuration est due à la formation de liaisons hydrogène orientées, qui associent les molécules en unités structurales tétraédriques et de ce fait le liquide se différencie totalement d'un empilement de molécules qui aurait tendance à être le plus dense possible (Michot, 2002). Si on s'intéresse aux interactions existant entre les molécules, on peut voir que l'interaction prépondérante attractive de type Van der Waals est l'interaction de Keesom (69%) (interaction dipôle-dipôle), puis l'interaction de London (24%) (interaction de dispersion) et enfin celle de Debye (7%) (interaction de polarisation) qui est créée par les charges induites par le champ de polarisation extérieur : en effet, en phase condensée, les molécules soumises aux charges de leurs voisines modifient leur distribution de charges et leur façon de réagir au champ extérieur (Gerschel, 1995). Les interactions dipolaires sont les interactions prépondérantes dans l'eau liquide. Ces interactions vont être modifiées dans les argiles par la présence des cations compensateurs : on aura alors des interactions entre charge électrique et dipôle électrique. Dans la structure argileuse, les molécules d'eau modifient les interactions cation-surface argileuse en créant des interactions entre cation ou surface chargée et les molécules d'eau. Cette réorganisation du réseau d'interactions existant dans la structure argileuse affecte la capacité des argiles à s'hydrater. En fonction de la nature du cation et donc de sa capacité à s'hydrater, les molécules d'eau vont plus ou moins modifier la portée et la force des interactions cation-surface. Cette vision implique deux conséquences : (i) au cours de l'hydratation, les charges présentes dans la structure argileuse (sur les feuillets et les cations) se modifient au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente et (ii) la variation des charges partielles dépend du cation compensateur et de son énergie d'hydratation. Les modifications des charges vont permettre à l'argile d'absorber plus ou moins d'eau, en facilitant ou non l'écartement des feuillets.

C'est cet aspect dynamique des interactions électriques qui complique le phénomène de l'hydratation des argiles et qui est la cause du gonflement de certaines argiles (dans certaines conditions de charge électrique et donc d'hydratation).

Au voisinage de l'interface avec l'argile, l'eau voit sa structure modifiée par les interactions avec la surface. Des études par diffraction des rayons X (Berend, 1991 ; Ferrage, 2004), résonance magnétique nucléaire (RMN) (Fripiat, 1965) et spectroscopie vibrationnelle infra-rouge (Rinnert, 2004) montrent que l'agent structurant est le cation compensateur qui crée autour de lui une structure de coordination, dont la stabilité dépend des distributions de

charge et de l'empilement des feuillets. Dans tous les cas, un abaissement du potentiel chimique de l'eau est noté par Fripiat (1965) qui distingue lui aussi deux types d'eau : une phase identique à l'eau pure et une phase structurée, pour laquelle certaines propriétés restent proches de l'eau liquide (coefficient de compressibilité, volume....) alors que d'autres sont bien différentes (par exemple l'énergie d'activation du mouvement moléculaire est très inférieure à celle du mouvement de translation rotationnelle de la phase eau liquide).

Les premières constatations de la structure de l'eau dans les argiles nous montrent que cette eau est bien différente de l'eau liquide classique. Des expériences de stéréopycnométrie montrent notamment que la densité de l'eau interfoliaire est plus forte que celle de l'eau libre et peut atteindre des valeurs proches de $d=1.2$ (Raynal et Jullien, 2005).

1.2.3 L'aspect multi-échelle

Pour comprendre la réactivité des argiles par rapport à l'eau, il est nécessaire de donner une description multi-échelle des argiles. En effet, les différentes échelles (macroscopique, mésoscopique et microscopique) possèdent toutes des particularités et des propriétés différentes, mais qui sont reliées les unes aux autres. Pour chaque échelle, nous caractérisons les éléments structuraux et leurs influences sur les propriétés des argiles. Une dernière partie est consacrée à l'imbrication des différentes échelles que nous utiliserons ensuite dans notre description multi-échelle de l'hydratation des argiles (Figure 1.14).

1.2.3.1 Les échelles macroscopique et mésoscopique

L'échelle macroscopique est une échelle importante : c'est l'échelle de la définition d'une argile et l'échelle observable et expérimentale. Elle correspond à l'échelle des mesures énergétiques, des mesures de gonflement et c'est à cette échelle que l'on cherche à prédire les propriétés de rétention d'eau et de radionucléides dans les sites de stockage profond. L'échelle mésoscopique a été observée (Tessier, 1984 ; Montes-Hernandez, 2001) et permet de faire le lien entre l'échelle atomique et l'échelle macroscopique : à cette échelle, les propriétés microscopiques et macroscopiques coexistent et le continuum des propriétés s'opère. A ces différentes échelles sont liées différentes porosités.

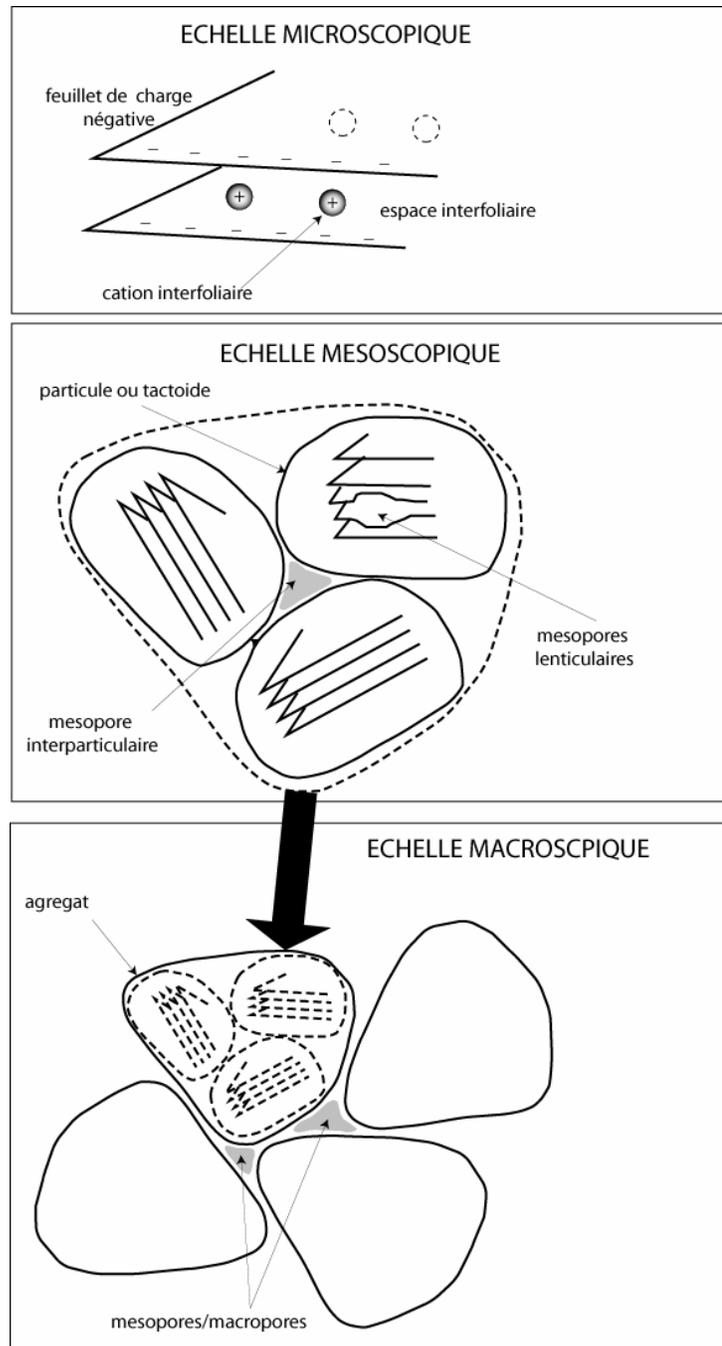


Figure 1.14: Imbrication des différentes échelles (Jullien *et al.*, 2005)

Le terme “mésoscopique” est un terme d'échelle qui se place entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. Cette échelle est notamment reliée aux particules étudiées dans les boues ou les suspensions colloïdales (Van Damme, 1994; Vantelon, 2001) et est souvent observée en microscopie, notamment en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Tessier, 1984) ou en MEB Environnemental (Montes Hernandez, 2002). Les tailles relatives à cette échelle sont comprises entre 2 et 50 nm. Des observations MET mettent aussi en évidence l'existence de tels enchaînements (Raynal *et al.*, 1999) (cf Figure 1.15).

Bihannic *et al.* (2001) observe également des objets élémentaires à cette échelle par fluorescence X : si on considère la structuration des atomes de silicium comme formant des feuillets, on distingue une succession de feuillets que l'on peut assimiler à des particules. Pour l'échelle mésoscopique, une unité structurale est définie: la particule (Figure 1.16.). Toutefois, dans la réalité, les particules sont des éléments structuraux non-individualisés, comme on peut le voir sur la figure 1.15. Cependant, pour des questions de facilité de représentation et afin de pouvoir réaliser une mise en perspective qui sera utile pour le modèle multi-échelle, nous proposons de distinguer les particules. Ce motif unitaire correspond à un empilement de feuillets (unité structurale microscopique), ayant tous approximativement la même orientation et une taille de l'ordre de 2 à 100 nm. Tessier (1984) préfère parler de quasi-cristaux. Nous ne souhaitons pas employer ce terme qui a, depuis, pris une nouvelle signification en cristallographie.

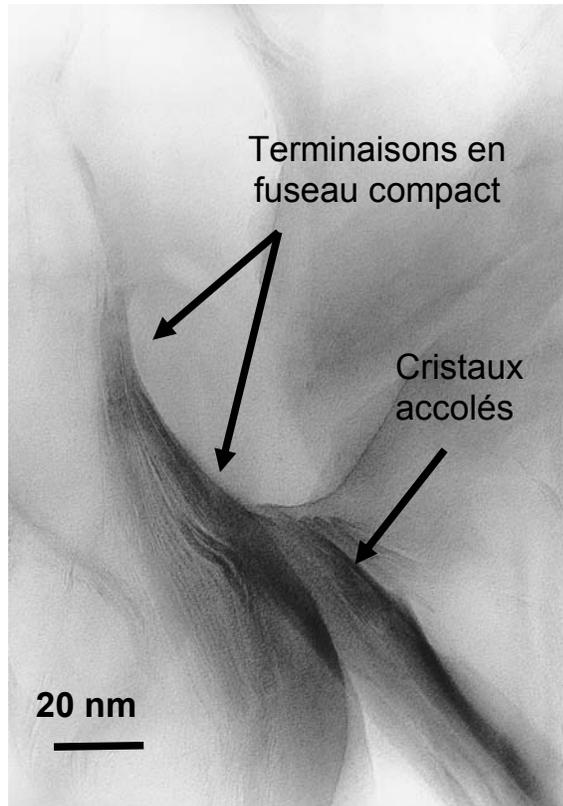


Figure 1.15. Morphologie initiale des séquences d'empilement de MX 80 compactée non chauffée (Raynal et al., 1999)

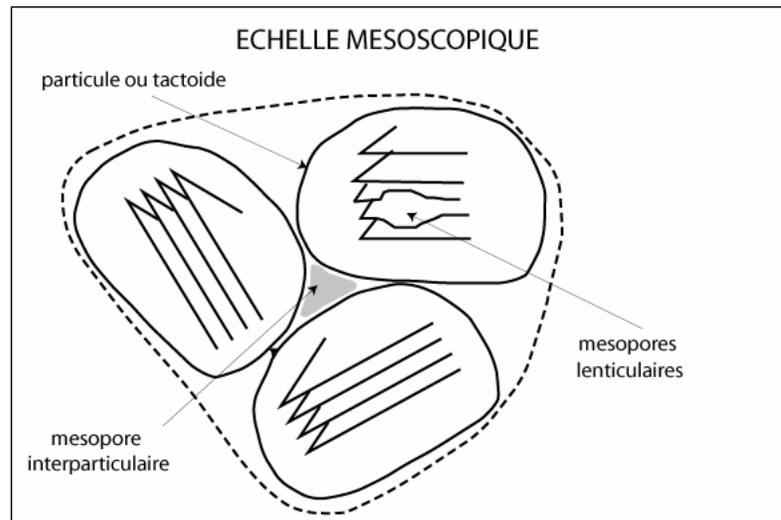


Figure 1.16. Schématisation d'une particule pour l'échelle mésoscopique (issue de Jullien *et al.*, 2005)

L'échelle macroscopique correspond à l'échelle des agrégats, dont la taille est de l'ordre du micron (Pons *et al.*, 1981 ; Tessier, 1984 ; Ben Rhaiem, 1986 ; Turki, 1987 ; Touret,

1988 ; Gaboriau, 1991 ; Faisandier *et al.*, 1997). De nombreuses équipes de recherche (notamment en sciences du sol) travaillent à cette échelle, car elle permet d'obtenir des résultats applicables directement à l'échelle industrielle. C'est l'échelle à laquelle la plupart des mesures sont réalisées en laboratoire, pour les techniques autres que les microscopies électroniques. C'est pourquoi les principales définitions des argiles sont données seulement avec des termes macroscopiques.

Sur la Figure 1.17., on observe la structure d'agrégat de différentes tailles. Certains ont des tailles de l'ordre du micron, alors que d'autres sont plus grands (50-60 μm). Toutefois le critère de taille est un critère secondaire (Guggenheim *et al.*, 1995), par rapport aux propriétés d'hydratation et de rétention d'eau.

A cette échelle, on tient compte en plus de l'hétérogénéité des composés et, notamment pour les matériaux argileux, des minéraux accessoires (silicates, carbonates, sulfures...) qui peuvent jouer un rôle important dans les propriétés que l'on veut étudier. Cette échelle prend également en compte les modifications induites par les matériaux accessoires sur les propriétés intrinsèques de l'argile.



Figure 1.17. Observation au MEB d'un agrégat argileux (Montes-Hernandez, 2002) (échelle correspondant à 20 μm)

En effet, les matériaux argileux ont un comportement différent de celui des argiles pures. Par exemple, l'étude de la porosité donne des informations différentes selon que l'on étudie le matériau pur ou le matériau brut (Robinet, 1996). On observe généralement une porosité multiple pour le matériau brut qu'il est difficile d'attribuer de manière simple soit à l'argile seule, soit aux minéraux accessoires. La bentonite MX80 contient de nombreux

minéraux accessoires (Sauzéat *et al.*, 2001). Pour simplifier le système, nous avons choisi de travailler, lors de nos études, avec l'argile purifiée.

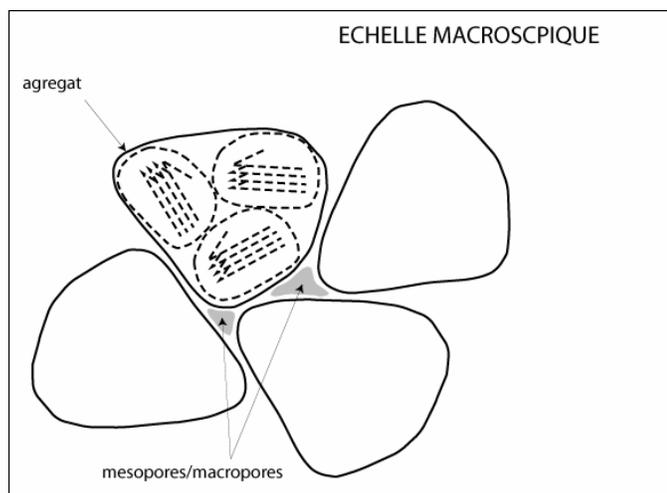


Figure 1.18. Schématisation de l'échelle macroscopique et de l'unité structurale (l'agrégat)

Sur cette figure, plusieurs agrégats sont représentés et l'on a placé la porosité présente que l'on classe généralement dans la macroposité, ainsi que la structure de l'agrégat en particules et en feuillets (cf Figure 1.18.).

L'observation directe d'empilement supérieur à l'échelle du feuillet et à grande distance a été réalisée au Synchrotron et révèle la présence d'un ordre à longue distance (Bihannic *et al.*, 2001). D'autres expériences et observations microscopiques, notamment au MET (Microscopie Electronique à Transmission), permettent d'observer les structures des groupements de feuillets : ainsi des objets en forme de fibres, de lattes et de lattes plus allongées avec des faces latérales faisant des angles de 120° peuvent être observées. Les argiles sont formées par des particules anisotropes, de taille colloïdale et électriquement chargées (Van Damme, 1994). La montmorillonite du Wyoming apparaît plutôt formée par des particules lamellaires compactes (Léger, 1997 ; Raynal *et al.*, 1999). Grâce à ces observations, les agrégats peuvent être vus comme un assemblage de particules. On obtient alors une mise en perspective des différentes unités structurales (agrégats, particules, feuillets), qui se révélera utile pour une modélisation multi-échelle (Van Damme, 1995).

Léger (1997) a apporté un argument supplémentaire en faveur de l'existence des particules. Pour un même échantillon de matériaux argileux, il observe d'importantes variations de composition à l'échelle du micromètre. Les variations observées peuvent

conduire à des compositions chimiques parfois éloignées de la composition chimique moyenne de l'échantillon. Ainsi un échantillon peut être constitué de particules argileuses de structure cristallographique identique mais avec des compositions chimiques différentes.

Pour être complet sur la description structurale aux échelles mésoscopique et macroscopique des argiles, il faut également définir les différents types de porosités. La porosité joue un rôle fondamental dans le phénomène d'hydratation des argiles : c'est le chemin utilisé par l'eau pour se propager dans l'argile. C'est par là que les molécules d'eau peuvent passer pour atteindre la structure fine de l'argile, i.e. l'espace interfoliaire. Mais c'est également la cause de la difficulté de l'étude des argiles : la porosité des argiles varie en fonction de nombreux paramètres et notamment de la quantité d'eau présente. En effet, outre les variations de charges que nous avons décrites précédemment (ou peut-être à cause de ces variations), on observe des variations de porosité. Ces dernières sont dues à des modifications de charges (modifications des forces de cohésion), provoquées par les interactions entre la structure et les molécules d'eau, et imposent donc des modifications de taille de porosité.

A l'échelle macroscopique, la porosité principale est principalement localisée entre les agrégats. C'est ce que l'on appelle la macroporosité (Figure 1.18.), en accord avec la nomenclature I.U.P.A.C. (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), qui la définit comme étant constituée de pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

A l'échelle mésoscopique, on trouve deux types de porosité : la porosité interparticulaire et la porosité intraparticulaire (Figure 1.19.).

La porosité interparticulaire correspond à l'analogue de la porosité interagrégats : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs particules.

Pour la porosité intraparticulaire, c'est un peu plus complexe. On a défini la particule comme correspondant à l'empilement de feuillets en grand nombre. Pour donner un ordre de taille, un feuillet, mesure environ 1nm d'épaisseur. La particule, quant à elle, représente l'empilement d'une dizaine à une centaine de feuillets et mesure donc de 10 à 100 nm. Dans la particule, les feuillets doivent tous avoir une orientation sensiblement équivalente, mais une petite variation d'orientation peut créer un empilement non totalement cohérent et donc créer un vide : c'est la porosité intraparticulaire (Figure 1.19.). Cette porosité est due à l'empilement turbostratique des feuillets des argiles gonflantes, c'est-à-dire au fait que les feuillets d'argile ne sont pas tous parfaitement empilés (existence de rotations et de translations des feuillets les uns par rapport aux autres). Un autre type de mésopores peut également apparaître lors de la

désorption d'eau: lorsque l'eau ne part pas en totalité ou si la structure subit des contraintes mécaniques, il peut apparaître des espaces vides qui ne seront pas résorbés à cause des contraintes exercées sur les feuillets et du fait de leur rigidité (Figure 1.19.). Si les feuillets se referment avant le départ total de l'eau (à cause de la forme des pores par exemple), un pore rempli d'eau peut se créer. Cette porosité provoque une faiblesse de la structure, puisque les liaisons sont affaiblies par la présence de l'eau et la distance résultante entre les feuillets et les cations. Cette porosité, dite lenticulaire, est également une porosité intraparticulaire qui peut faciliter le processus d'hydratation.

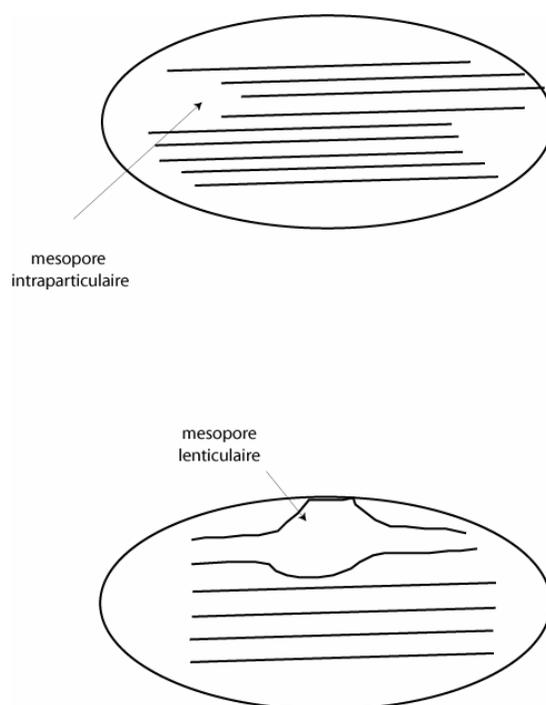


Figure 1.19. Illustration des différentes porosités intraparticulaires à partir de l'empilement de feuillets

Pour la porosité interparticulaire, la taille du pore formée correspond bien aux valeurs de la nomenclature proposée par l'I.U.P.A.C. pour les mésopores : entre 2 et 50 nm (Touret, 1988). Pour le pore intraparticulaire (ou pore lenticulaire), sa taille semble également correspondre à la taille d'un mésopore (Jullien *et al.*, 2005).

Ces différentes porosités sont en accord avec la terminologie de la nomenclature I.U.P.A.C., pour l'état sec. Cependant cette nomenclature a été établie pour des pores à taille fixe. Ces

qualificatifs ne correspondent plus exactement aux différentes porosités lorsque l'argile est hydratée et que la structure se dilate. En effet, lors de l'hydratation, l'ensemble de la structure se remplit d'eau : les feuillets, les particules et les agrégats vont s'écartent petit à petit et les tailles de pores augmentent. Au cours de ce processus, certains pores passent d'une classe de pores définie par I.U.P.A.C. à une autre taille de pores. C'est notamment le cas pour la microporosité et la mésoporosité pour de fortes teneurs en eau. Malgré tout, pour garder une certaine cohérence, nous souhaitons conserver les mêmes qualificatifs, même si, dans ce cas-là, la nomenclature de I.U.P.A.C. ne s'applique plus.

Dans cette thèse, nous avons choisi de travailler sur le matériau argileux purifié, afin d'étudier seulement l'hydratation de l'argile. Toutefois, il est intéressant de comparer les résultats avec l'argile brute. Nous discutons donc l'influence des minéraux accessoires sur le comportement des matériaux argileux.

1.2.3.2 Les minéraux accessoires et l'argile

Il faut bien faire la distinction entre la porosité du matériau argileux, comprenant les argiles et les minéraux accessoires, et la porosité de l'argile pure. En effet dans le matériau argileux, la porosité est une moyenne sur l'ensemble des composés : celle de l'argile, celle éventuelle des minéraux accessoires et celle due à l'agrégation de la structure argileuse et des minéraux accessoires. L'influence des minéraux accessoires sur la porosité totale n'est pas prévisible, car on ne sait pas comment vont interagir les composants. Par contre une modification de la porosité de l'argile n'est due qu'à une modification de l'empilement des feuillets par traitement thermique, chimique, mécanique ou hydrique.

Ces minéraux accessoires compliquent l'étude de la porosité des propriétés de rétention de l'argile présente dans la barrière ouvragée (pour laquelle l'argile utilisée sera sous forme brute). Cependant si l'on veut étudier les composés naturels, des artefacts dus aux minéraux accessoires peuvent apparaître et il sera nécessaire de pouvoir estimer leur impact : ces minéraux accessoires peuvent notamment présenter une macroporosité, résistante à la compaction appliquée usuellement aux argiles.

L'influence des minéraux accessoires peut être multiple : notamment sur la capacité d'un matériau argileux à absorber de l'eau et sur l'aspect irréversible de l'hydratation d'une argile qui disparaît pour le matériau argileux dans certaines conditions. Nous verrons plus tard que le processus d'adsorption d'eau pour une argile pure n'est pas réversible : il apparaît une

hystérésis (Tessier, 1984). On peut également observer de plus longs temps de saturation en eau en présence de minéraux accessoires, dans le cas où l'affinité pour l'eau des minéraux accessoires serait plus faible que celle des argiles (comme c'est généralement le cas). Ces éléments modifient donc considérablement les comportements hydriques et mécaniques du matériau.

Enfin, il est intéressant de souligner que l'influence de la structure microscopique se fait également sentir à ces deux échelles. En effet, en fonction des cations présents dans la structure, on peut montrer que la structure à l'échelle mésoscopique et celle à l'échelle macroscopique est fortement modifiée (Tessier, 1984). Cette observation est d'autant plus vraie pour l'hydratation, puisque les argiles sodiques présentent un gonflement macroscopique plus important que les autres argiles (Tessier, 1984 ; Faisandier, 1997 ; Hendricks *et al.*, 1940 ; Hofman *et al.*, 1954).

Pour résumer : Les argiles se présentent donc :

- A l'échelle macroscopique, les agrégats sont des ensembles de particules d'une taille de l'ordre du micromètre (on peut aussi dire que le grain observé à l'œil nu correspond à un groupement d'agrégats qui constituent un « grain »)
- A l'échelle mésoscopique, les particules sont constituées par un assemblage de feuillets. Les dimensions de ces particules sont de 20 à 200nm
- A l'échelle microscopique, les feuillets et les cations forment les éléments structuraux et mesurent une dizaine d'Ångstroms.

On obtient alors une imbrication de ces différentes unités structurales (Figure 1.20).

Du fait de la complexité de la structure de l'argile, la Figure 1.20 représente une vision simplifiée de l'argile en trois échelles. Ces trois échelles peuvent être liées par les interactions électrostatiques de l'argile et par les forces de cohésion qui permettent aux feuillets de se regrouper en particules.

Toutefois la vision proposée reste monodimensionnelle et ne tient pas compte de l'extension des feuillets dans le plan (ab). Au cours de cette thèse et en vertu des résultats sur

la représentation fractale des argiles de Van Damme (1995), nous ne tiendrons pas compte de cet aspect.

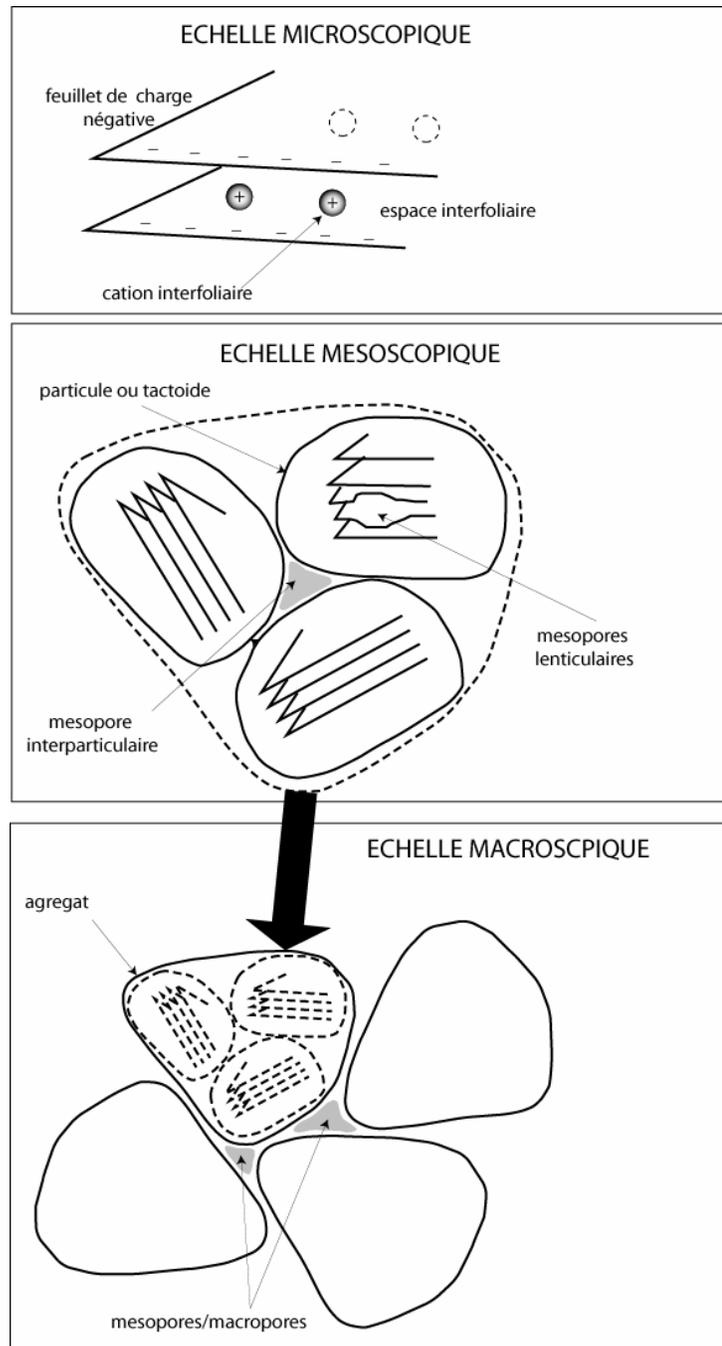


Figure 1.20. Imbrication des différentes échelles (Jullien *et al.*, 2005)

Comment peut-on passer de cette propriété électrique microscopique de l'argile aux échelles supérieures. A priori, on peut considérer que les trois échelles peuvent contribuer au

gonflement macroscopique. On sait que le gonflement à l'échelle la plus fine est déterminé par la densité de charges électriques présentes dans le feuillet. Existe-t-il une charge de la particule et donc des cations dans la porosité interparticulaire ? De même, à l'échelle des particules et à celle des agrégats, existe-t-il un gonflement osmotique inter-particulaire et inter-agrégat ?

1.3 Séquence d'Hydratation et Gonflement

1.3.1 Description de la séquence d'hydratation

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis (Laird, 1995 ; Médout-Marère, 2001), qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles. Nous avons choisi de traiter l'hydratation des argiles dans le sens état sec-état hydraté, attendu pour le stockage.

1.3.1.1 L'état déshydraté :

L'état déshydraté ou faiblement hydraté constitue le point de départ de l'hydratation. Il est nécessaire de bien définir cet état, pour déterminer ensuite les propriétés de l'état hydraté. En outre, énergétiquement, cet état déshydraté constitue l'état de référence de l'immersion et de l'adsorption, comme nous le verrons plus loin. C'est dans cet état que l'on peut le plus facilement déterminer les charges partielles dans la structure cristallographique pour les calculs électrostatiques, puisque il n'y a pas d'interaction entre l'argile et l'eau.

Qu'est ce que l'état déshydraté ? On sait que, pour un taux d'hydratation proche de zéro (ou théoriquement à une pression relative de $P/P_0=0$), l'argile est dans un état tel qu'il est impossible de revenir facilement à un état hydraté sans modifier fortement (voire détruire) sa structure (Tessier, 1984 ; Laird, 1996 ; Raynal *et al.*, 1999). En effet, les interactions électrostatiques coulombiennes et les forces attractives de Van der Waals sont trop fortes pour pouvoir être contrebalancées par l'eau. Il est nécessaire de modifier la structure de l'argile

pour pouvoir faire entrer de l'eau. C'est donc un processus en partie irréversible qui permet de passer d'un état hydraté à l'état totalement déshydraté et qui empêche de faire le chemin inverse (Laird *et al.*, 1995). Des modifications structurales importantes se produisent lors d'une déshydratation forte : les feuillets se réarrangent pour atteindre un empilement parfait que l'état de départ et qui ne sera plus réversible. Le point de départ est un empilement turbostratique de feuillets, c'est-à-dire un empilement désordonné (pour lequel l'énergie est forte).

Une diminution des différentes porosités est également probable (Tessier, 1984). A cet état déshydraté correspond un espacement interfoliaire minimum, puisque toute l'eau interfoliaire est partie. Par contre, les porosités mésoscopique et macroscopique ne peuvent pas se réduire indéfiniment et l'on arrive à des tailles de pores à l'état sec de l'ordre de 2-3 nm pour les mésopores pour la bentonite (terme commercial pour matériau argileux) MX80² et de l'ordre du micromètre pour les macropores (Sauzéat *et al.*, 2001). Les résultats des différentes porosités observables sur une poudre sont donnés en Figure 1.21 pour la montmorillonite étudiée (dans ce cas, saturée avec des cations Na). Sur cette figure donnant les résultats d'une expérience de porosimétrie d'intrusion au mercure classique, on peut noter la présence d'un pic prépondérant vers 10 μm (macroporosité), deux pics vers 500 \AA et 50 \AA (mésoporosité). La technique d'intrusion au mercure permet d'étudier des porosités comprises entre 30 \AA et 100 μm et est basée sur la mesure de la pression imposée au mercure pour entrer dans une porosité de taille donnée. Le lien entre ces deux grandeurs est donné par la relation de Kelvin (Rouquerol *et al.*, 2003). Les résultats de notre expérience d'intrusion de mercure sont en accord avec ceux obtenus par Sauzéat *et al.* (2001) sur la bentonite brute.

Le niveau de dessiccation préalable et la teneur en ions de la solution intersticielle ont un effet sur la réhydratation globale de l'échantillon. Ainsi, après dessiccation et en présence d'une solution à forte concentration (1M pour NaCl par exemple), l'argile reprend des quantités d'eau très inférieures par rapport à une argile mise en contact avec une solution de faible concentration (Tessier, 1984). Comment peut-on interpréter cette observation ? Si on se limite aux interactions électrostatiques existant dans la structure, on peut faire l'hypothèse que la charge de l'ensemble particule et feuillet-cation est influencée par la présence de charges dans la solution, ce qui peut modifier l'ensemble des charges et augmenter la charge globale

² Les tailles de pores pour l'état sec sont obtenues pour les mésopores par un traitement BJH (Barrett-Joyner-Halen) sur les données des isothermes d'adsorption d'azote (Barrett *et al.*, 1951). C'est un traitement classiquement utilisé pour la caractérisation de la porosité des minéraux et autres solides. Pour les macropores, l'intrusion de mercure dans la porosité permet d'accéder aux valeurs de porosité de ces échelles là (Rouquerol *et al.*, 2003)

des feuillets : l'équilibre des charges étant modifié, on déplace également l'ensemble des charges existant pour chaque atome. Une deuxième interprétation peut également être invoquée : le gonflement osmotique admis à l'échelle de l'espace interfoliaire est beaucoup plus faible si la différence de concentration entre cations externes et cations interfoliaires est plus petite.

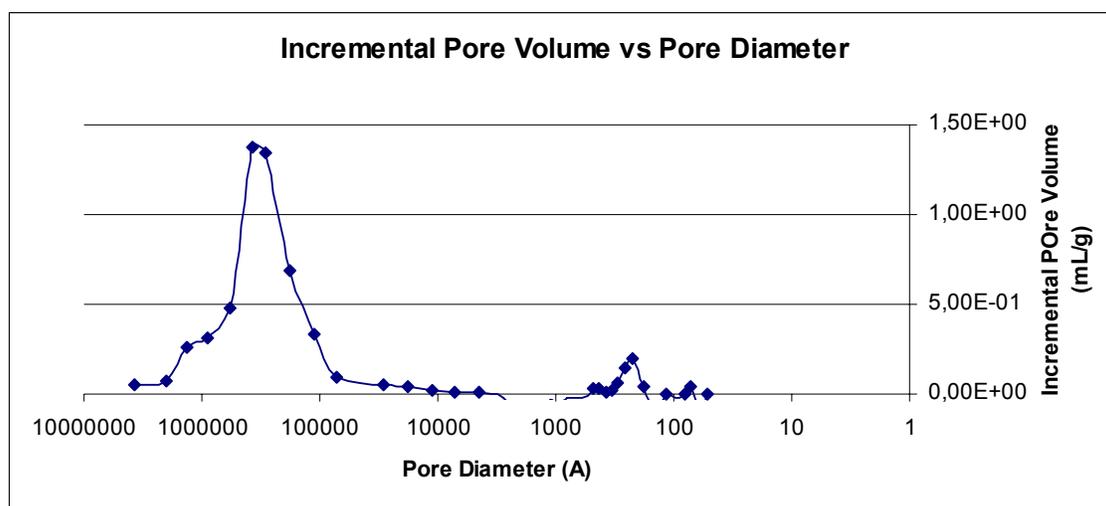


Figure 1.21. Distribution de porosité de la montmorillonite-Na

Une dessiccation ou la mise en contact avec des solutions salines créent des modifications structurales importantes qui vont empêcher une réhydratation normale et diminuer alors les quantités d'eau absorbées. Pour une bonne reproductibilité des résultats, il faut absolument connaître l'histoire du composé sur lequel on travaille. Plus on sèche l'argile et moins elle pourra reprendre de l'eau (Tessier, 1984). A ce titre, on peut donc supposer l'existence d'une réorganisation des feuillets au fur et à mesure des différentes dessiccations.

La localisation des cations à l'état déshydraté a été décrite précédemment. Toutefois on peut faire une distinction entre les argiles homoioniques et les argiles contenant plusieurs cations comme c'est le cas de MX80. Pour les argiles monoioniques, à l'état déshydraté, le cation monovalent se place dans ou proche du site hexagonal, en fonction de la taille du cation considéré (Calvet, 1972). Il est classique de considérer que, pour les alcalins, les seuls cations qui peuvent réellement rentrer dans le site hexagonal sont les cations Li et Na. Par contre, les autres cations sont trop gros pour pouvoir rentrer dans la cavité : le cation K possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement (mais presque totalement) dans la cavité. Les autres cations (Rb et Cs pour les alcalins) sont trop gros et ne peuvent pas rentrer dans le site

d'accueil. Il résulte de ces empilements que les feuillets peuvent se fermer presque totalement pour les cations Li, Na et K (dans ce dernier cas, les feuillets sont tangents et l'ensemble est figé). Pour les cations Li et Na, les cations peuvent légèrement bouger dans les sites hexagonaux. Pour les cations plus gros, les feuillets ne peuvent pas se toucher. Cette description en taille de cations permet d'expliquer les mesures d'espacements interfoliaires réalisées par diffraction des rayons X.

Pour les cations bivalents (également présents dans les argiles naturelles et notamment dans la bentonite MX80, comme par exemple le calcium Ca), le positionnement est plus complexe, du fait de leur taille plus grande. En effet, si on compare les cations en fonction de leur rayon, on obtient le classement suivant : $Li < Mg < Na < Ca < K < Rb < Cs$ (Huheey *et al.*, 1998). Ce classement nous conduit à penser que les cations divalents, de taille plus petite que le potassium, peuvent s'insérer dans les cavités hexagonales. Toutefois, du fait de leur forte charge électrostatique, on peut également imaginer que les cations divalents se placent entre deux substitutions dans les feuillets, afin de minimiser les interactions et l'énergie globale du système. C'est apparemment ce qui se produit si on étudie les résultats de DRX : les espacements interfoliaires sont plus forts que pour les cations Li et Na (Ferrage, 2004). Calvet (1972) définit l'énergie potentielle des cations compensateurs comme la somme de l'énergie d'interaction entre le cation et le réseau et une énergie moyenne de répulsion entre cations. Il résulte donc de ces considérations que les cations bivalents se retrouvent également dans les sites hexagonaux, comme les cations monovalents, mais dans des sites se trouvant entourés par plusieurs substitutions.

Pour les argiles biioniques, les cations sont uniformément répartis s'ils sont monovalents et la situation la plus complexe correspond à un mélange mono et bivalent en même temps. Dans la montmorillonite de la bentonite MX 80 par exemple, il est très difficile de choisir entre une configuration où tous les cations sont mélangés dans tous les espaces interfoliaires et une configuration où chaque interfoliaire est rempli par un type de cations uniquement. La disposition des cations dans la structure argileuse s'avère importante dans le phénomène de l'hydratation, puisque, en fonction du cation compensateur, les argiles s'hydratent de manière différente (Berend *et al.*, 1995). Il en est de même pour l'état sec.

Tessier (1984) a déterminé, pour une montmorillonite, que l'état anhydre était atteint à 460°C, pour une vitesse de chauffe fixée à 150°C/h (soit 2,5°C/min), donc la référence fixée à 105°C (utilisée fréquemment dans les expériences et qui correspond à la norme iso 114565 :1993) ne permet pas d'atteindre l'état anhydre de la phase argileuse, mais seulement un état faiblement hydraté, qui autorise le retour à un état hydraté. C'est cet état qui

nous intéresse pour nos expériences. Pour déterminer cet état, nous avons réalisé des expériences d'analyse thermique à vitesse contrôlée par l'échantillon (ATVC). Le détail technique des expériences est décrit en Annexe I. Ces expériences montrent que l'argile est totalement déshydratée pour des températures de l'ordre de 200-220°C, et cela pour l'ensemble des cations. En effet, à cette gamme de températures, nous n'observons quasiment plus d'évolution de la masse, signe que le départ d'eau s'arrête (Figure 1.22.).

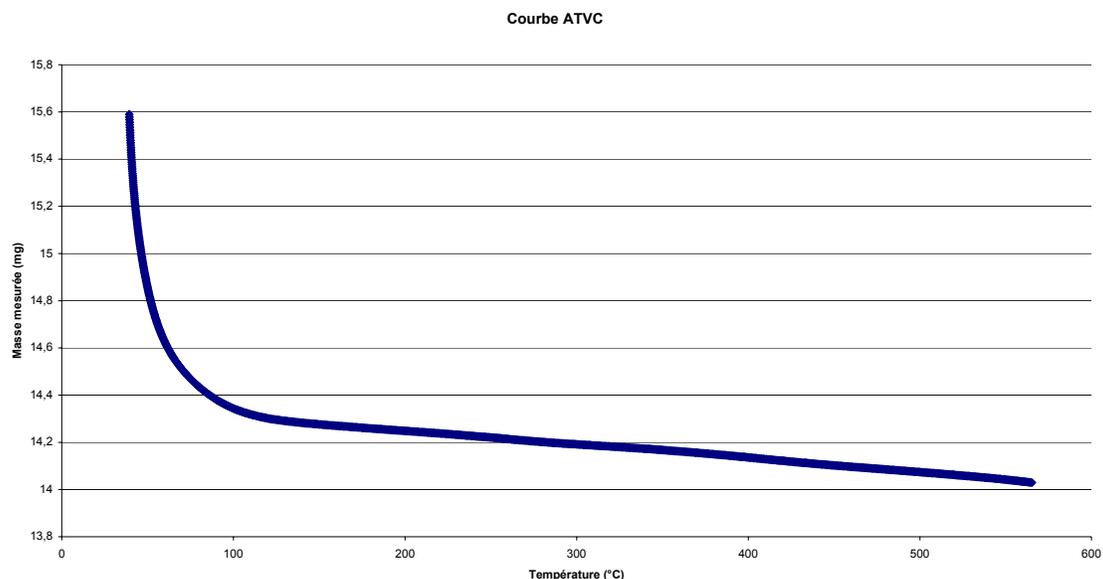


Figure 1.22. Courbe ATVC pour la montmorillonite-Na

Sur la Figure 1.22., la perte de masse enregistrée vers 300-400°C est due à la déshydroxylation de l'argile et non plus à une déshydratation.

De la même manière, une étude réalisée au MEB environnemental montre que la température de séchage comprise entre 110°C et 250°C n'a quasiment pas d'effet sur la quantité d'eau adsorbée et donc sur la taille des particules, contrairement à une température plus élevée (de l'ordre de 500°C), qui modifie complètement le potentiel d'adsorption d'eau (Montes Hernandez, 2001). On retrouve bien l'influence de la température décrite précédemment par Tessier (1984).

On peut donc voir que, même pour l'état déshydraté, la structure de l'argile ne peut se décrire de manière univoque et que plusieurs paramètres doivent être pris en compte.

1.3.1.2 Mécanisme de l'hydratation proposé dans la littérature

Description globale :

Le mécanisme d'hydratation qui nous a semblé le plus complet est celui proposé par Bérend qui utilise les résultats des isothermes d'adsorption d'eau, les résultats de diffraction des rayons X réalisée à humidité contrôlée et les résultats d'immersion (Bérend *et al.*, 1995 ; Bérend, 1991 ; Ben Brahim, 1985 ; Ben Brahim *et al.*, 1986 ; Calvet, 1972 ; Fripiat *et al.*, 1965, 1982 ; Glaeser et Méring, 1968 ; Kamel, 1981 ; Kehres, 1983 ; Mamy, 1968 ; Mooney *et al.*, 1952 ; Norrish, 1954, Prost, 1975). La séquence proposée est admise pour tous les cations (Figure 1.23).

L'interprétation des résultats propose une décomposition en plusieurs étapes, car on observe expérimentalement une augmentation par paliers de la quantité d'eau lors des expériences d'adsorption d'eau. Les résultats de DRX montrent également une augmentation par paliers de la distance interfoliaire ou distance d_{001} (Ben Brahim *et al.*, 1985 ; Calvet 1972 ; Kehres, 1983 ; Faisandier, 1997 ; Ferrage, 2004).

La première étape de l'hydratation des argiles est l'adsorption d'eau sur les surfaces externes des particules seulement, comme cela avait déjà été envisagé par Kehres (1983), Calvet (1972) et Barshad (1960) entre autres. Des résultats comparables ont également été obtenus en spectroscopie infra-rouge pour des saponites et montrent l'intensification des bandes correspondant aux sites des surfaces latérales des particules (Rinnert, 2004). Cela se traduit expérimentalement par une augmentation de la teneur en eau dans l'argile (observée sur l'isotherme d'adsorption jusqu'à une humidité relative de 5%) et une évolution faible voire quasi-nulle de la distance interfoliaire. Ensuite une forte évolution de la quantité d'eau et une augmentation de la distance interfoliaire mettent en évidence le remplissage de l'espace interfoliaire à une, puis deux couches d'eau. Ensuite, il est supposé que les espaces poreux autres qu'interfoliaires se remplissent également d'eau mais aucune information claire ne peut être donnée. Par les calculs de quantité d'eau et de tailles de porosité, Bérend (1991) propose que les interfoliaires se remplissent totalement en premier, avec jusqu'à trois couches d'eau.

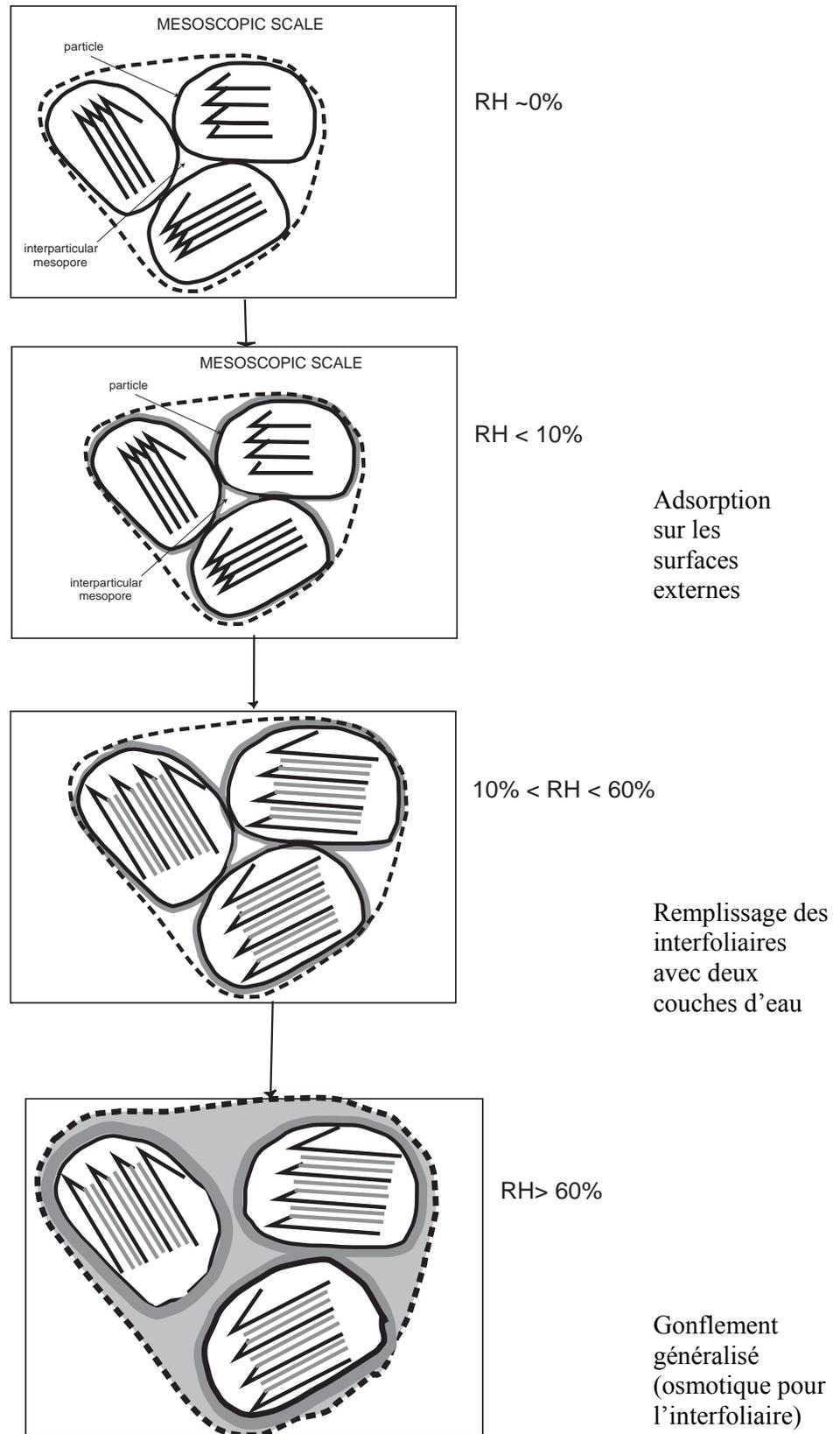


Figure 1.23 .Représentation de la séquence proposée dans la littérature

Toutefois, l'étude de la surface spécifique en fonction de l'humidité relative (HR) prévoit une fragmentation des tactoïdes (d'où diminution du nombre de feuillets par tactoïde ou particule). A 20% HR, la surface spécifique est estimée à 95 m²/g environ, alors qu'une majorité de feuillets semblent fermés encore à 25% HR par DRX (Bérend, 1991). Lors de l'étude de l'hydratation, en adsorption ou en désorption, le gonflement du système à 1 couche ou 2 couches d'eau fait intervenir deux phases successives : on observe une variation rapide de la distance d_{001} en fonction de la pression partielle (qui correspond à une ouverture rapide des feuillets) puis une variation plus lente du paramètre cristallographique (qui correspond à une phase de remplissage des feuillets). Cette différence suggère l'existence d'une phase d'ouverture des feuillets, puis une organisation des molécules d'eau. Il n'y a jamais d'état d'hydratation totalement homogène, mais seulement une majorité d'un état donné, comme cela a été montré par DRX (Ferrage, 2004).

Toutes les méthodes expérimentales (DRX, adsorption, immersion) mettent en évidence une augmentation de la surface spécifique lors de l'adsorption d'eau (Berend, 1991 et 1995). En exploitant les données d'immersion d'eau à l'aide de la méthode d'Harkins-Jura, modifiée par Partika (Harkins et Jura, 1944 ; Partika *et al.*, 1979), on peut calculer la surface spécifique du solide pour l'état hydraté. A l'état initial (état sec), la montmorillonite Na présente une surface spécifique de 43 m²/g, ce qui correspond à 21 feuillets par tactoïde et l'état final de l'expérience d'immersion (état hydraté) une surface spécifique de 105 m²/g soit 8 feuillets. Cette variation de la surface spécifique ne semble pas complètement réversible. En effet, généralement une hystérésis apparaît entre l'adsorption et la désorption, ce qui correspond à des valeurs de quantité d'eau plus élevées en désorption qu'en adsorption. Le domaine d'hydratation réversible est d'autant plus étendu que la taille du cation est élevée (Bérend, 1995), ce qui semble cohérent avec le fait que la fermeture de l'espace interfoliaire est d'autant plus difficile que le cation est gros.

Bérend *et al.* (1991 et 1995) a travaillé sur des argiles saturées par des alcalins, ce qui permet de faire une comparaison en fonction du cation compensateur. L'ordre de l'hydratation retenu par Bérend est : hydratation des surfaces externes, hydratation des surfaces internes ou interfoliaires (à 1 couche d'eau, puis à 2 couches d'eau le cas échéant), puis le remplissage des autres porosités par condensation capillaire. L'ensemble de la séquence est regroupé sur la Figure 1.23.

Hydratation des cations :

Tessier (1984) observe que la teneur en eau diminue au fur et à mesure que le déficit de charge augmente, pour des pressions inférieures à 25 bars. Ce qui signifie que l'augmentation de la charge électrique, portée par les feuillets, empêche ou limite l'ouverture des feuillets, à partir d'une certaine valeur de charge (proche de 1). Cette observation est renforcée par le fait que les micas qui portent une forte charge ne gonflent pas lorsqu'ils sont en présence d'eau et qu'ils s'hydratent faiblement au niveau interfoliaire. En outre, pour les composés de charge < 0.6 , les smectites semblent s'hydrater macroscopiquement d'autant plus que leur charge tétraédrique est élevée. Toutefois, la charge du feuillet semble jouer un rôle relativement limité au regard de la nature du cation, quand les argiles contiennent du calcium ou du magnésium. Les cations monovalents et de grande taille stabilisent les hydrates à une couche dans un large domaine d'humidité relative, alors que les cations divalents, petits, stabilisent les hydrates à deux couches dans le même domaine (Berend *et al.*, 1995).

L'eau d'hydratation des cations compensateurs d'une argile a une acidité élevée (le degré de dissociation est 10^6 fois plus élevé que celui de l'eau pure) pour les humidités relatives faibles, ce qui semble expliquer l'action catalytique de l'argile dans certaines réactions chimiques (Berend, 1991 ; Berend *et al.*, 1995 ; Hecht *et al.*, 1966 ; Touillaux *et al.*, 1968). Cette acidité est d'autant plus élevée que le cation compensateur est plus chargé et plus petit, comme pour Na ou Ca. En d'autres termes, plus le cation est petit, plus il a un fort pouvoir polarisant et plus il est capable de dissocier les molécules d'eau. Ceci vient corroborer le fait que les liaisons entre les cations et les molécules d'eau sont des liaisons fortes, ce qui doit diminuer les liaisons hydrogène entre molécules d'eau.

Pour Calvet (1972), l'énergie d'interaction entre un cation et une molécule d'eau est la somme de quatre composantes : l'énergie correspondant à la molécule d'eau non polarisée, l'énergie correspondant aux moments induits dans la molécule d'eau, l'énergie de polarisation de la molécule d'eau et l'énergie de dispersion et de répulsion entre le cation et une molécule d'eau. Aujourd'hui, on préfère faire la décomposition en énergie électrostatique, énergie de type Van der Waals, énergie de Liaison Hydrogène, énergie de dispersion et de répulsion (Gerschel, 1995). Dans la décomposition de Calvet (1972), la première composante est définie comme le produit de la charge du cation par le potentiel dû à la molécule d'eau. Ce potentiel peut être calculé soit sur la base d'un modèle de charges ponctuelles, soit en tenant en compte des moments multipolaires. Les évaluations numériques montrent que le cation polarise beaucoup plus les molécules d'eau que le feuillet, à cause de la localisation très précise de la

charge. L'énergie de dispersion est évaluée à l'aide de la formule de London et l'énergie de répulsion est décrite à l'aide du modèle des sphères rigides.

Cette description des interactions amène à une vision statique de l'hydratation des cations. Or, durant le processus de l'hydratation, les cations sont mobiles dans l'espace interfoliaire. Bérend (1991) décrit les mouvements des cations au fur et à mesure de l'hydratation : la migration de cations vers l'espace interfoliaire a été mise en évidence pour Ca^{2+} dès les faibles pressions relatives, mais les ions Na^+ , eux, restent engagés dans leur cavité hexagonale du feuillet, pour l'état hydraté à une couche. La migration des cations est parfaitement mise en évidence dans le cas des saponites en raison de la nature trioctaédrique des composés qui permet de bien voir l'influence du cation sur les hydroxyles de fond de cavité trigonale (Rinnert, 2004). Ainsi en DRX, pour les montmorillonites, on observe que les espaces interfoliaires gonflent directement à deux couches d'eau dès les basses HR pour Ca, alors que l'on observe un gonflement plus progressif à une couche d'eau puis deux couches d'eau pour Na. Les expériences montrent que la réactivité hydrique des argiles dans le domaine des faibles pressions est d'autant moins forte que la charge du feuillet est plus élevée. Les espacements basaux des beidellites hydratées sont plus petits que ceux des montmorillonites saturées avec les mêmes cations (Glaeser *et al.*, 1968). Cette observation peut s'expliquer également par la nature électrique des argiles et le fait que, pour des états faiblement saturés en eau, la substitution dans la beidellite se trouve en position tétraédrique et crée donc une forte interaction avec les cations compensateurs, du fait d'une plus grande proximité.

Le taux de remplissage de l'espace interlamellaire avec une couche d'eau augmente avec la HR, mais diminue avec la taille des cations. Calvet et d'autres auteurs (Calvet, 1972 ; Mooney *et al.*, 1952 ; Glaeser *et al.*, 1968) classent les argiles en deux catégories : les argiles saturées au sodium et lithium qui peuvent s'ouvrir ainsi successivement à une ou deux couches d'eau et les argiles saturées au potassium, rubidium et césium qui s'ouvrent seulement à une couche, du fait de leur taille, des charges électriques mises en jeu et probablement de leur pouvoir polarisant. Il est clair que ces études, comme la plupart des études effectuées sur les argiles, restent axées sur les cations simples et monoioniques de type alcalin. Cependant les études systématiques en fonction des cations alcalins ou des cations alcalino-terreux sont rares, et la grande majorité des recherches se sont préférentiellement portées sur l'étude des argiles calciques et surtout sodiques.

De nombreux résultats assignent une valeur de 12.4 à 12.6 Å pour le d_{001} de l'hydrate à 1 couche de la Na-montmorillonite et 15.4 à 15.6 Å pour celui de l'hydrate à deux couches (e.g. Ferrage, 2004 ; Mooney, 1995 ; Berend, 1991). Ainsi les distances interfoliaires

déterminées par diffraction des rayons X ne sont pas aléatoires, mais correspondent à des états « 1 couche » ou « 2 couches » selon le cas. Selon Bérend (1991), les hydrates interstratifiés persistent à toutes les valeurs de HR supérieure à 25%, avec une prédominance des hydrates à 1 couche pour une pression relative comprise entre 25% et 70% durant l'adsorption et 15% et 60% durant la désorption. Pour les hydrates à deux couches, la prédominance se produit au delà de ces HR.

Tessier (1984) a quantifié les différents types d'eau en fonction du cation : pour les argiles au calcium et au sodium (en milieu concentré en sel), l'eau libre représente environ 60 à 90 % de l'eau totale du matériau, alors que pour NaCl (en milieu dilué en sel), 27% de l'eau contenue dans l'argile est de l'eau externe.

Ces différents types d'interactions doivent être modulées en fonction de l'interaction des molécules d'eau avec les cations et les surfaces, ce qui permet de définir théoriquement différents types d'eau. Il est toutefois à noter que tous ces types d'eau n'ont pas pu être distingués expérimentalement. C'est un des enjeux de l'étude. En effet, en attribuant correctement les différents types d'eau en fonction de l'humidité relative, on peut alors décrire la séquence d'hydratation des argiles

Pour résumer, le mécanisme d'hydratation donné par Bérend dépend du cation compensateur interfoliaire, mais le mécanisme général est le suivant :

- Hydratation des surfaces externes
- Hydratation des surfaces basales et des cations interfoliaires avec une couche, puis deux couches d'eau pour les cations alcalins Li, Na et instantanément avec deux couches d'eau pour les cations Ca et Gonflement cristallin.

Pour l'hydratation des cations, différentes étapes sont décrites :

- Sortie du cation hors de son site vers le centre de l'interfoliaire
- Hydratation en couches du cation selon son effet de polarisation : une puis deux pour les cations très polarisables (Li, Na) et deux couches instantanément pour les autres (notamment Ca) ou une couche seulement pour les gros cations (Rb et Cs).

Alternatives :

D'autres propositions pour le mécanisme de l'hydratation ont été faites.

- Keren et Shainberg (1975) proposent un ordre d'hydratation différent suivant le cation compensateur : pour une montmorillonite substituée au sodium, on formerait d'abord des couches complètes entre les feuillets jusqu'à deux puis on remplirait les surfaces externes. Ensuite on obtiendrait une séparation totale des feuillets. Par contre, pour la montmorillonite au calcium, les feuillets restent partiellement groupés (entre 3 et 9 feuillets) et les feuillets s'ouvrent au départ directement de manière à accepter deux couches d'eau. C'est une conclusion soutenue par les résultats de Vantelon (2001) et par l'étude du gonflement des montmorillonites par Hofman *et al.* (1954), qui montrent un gonflement plus fort pour une Na-montmorillonite que pour Ca-montmorillonite, et fonction de la concentration de solution saline utilisée.
- Mamy (1968) et Prost (1975) présentent l'hydratation des espaces interfoliaires non plus sous forme de couches, mais plutôt sous forme de structures entourant les cations. Ces résultats sont confirmés par les résultats de DRX de Ferrage (2004), qui décrit des distributions de position des molécules d'eau autour des cations et explique que la répartition n'est pas homogène. En effet, la structure argileuse en feuillets présentent des hétérogénéités de surface : la présence des substitutions n'est pas forcément homogène sur l'ensemble des feuillets et peut provoquer l'existence de fortes variations de charges de surface. En plus, Michot et Villiéras (2002) ont montré par la méthode DIS l'existence de sites réactifs forts sur les surfaces des particules, dans le cas des saponites.

1.3.2 Facteurs influençant l'hydratation

La séquence d'hydratation donnée précédemment correspond à la séquence d'hydratation pour les montmorillonites. En effet, Berend (1991) a étudié essentiellement la montmorillonite du Wyoming saturée avec différents cations (notamment les alcalins). Les facteurs qui conditionnent le processus d'hydratation des argiles sont la charge et la nature du cation compensateur, la nature et la position de la substitution (octaédrique ou tétraédrique dans le feuillet), ainsi que la nature/structure de l'argile.

La nature de l'argile est le facteur le plus important : la structure de la kaolinite ou de la chlorite s'hydrate assez peu en quantité, même si il semble que les interactions eau-chlorite soient assez fortes (Douillard et Médout-Marère, 2000). Seules les smectites peuvent s'hydrater de manière conséquente. La nature de l'argile et donc la présence de cations

compensateurs dans l'espace interfoliaire est une condition nécessaire à l'hydratation. Mais ce n'est pas suffisant car le mica possède également un cation compensateur au sein de l'espace interfoliaire et pourtant il ne s'hydrate pas facilement. Cela signifie donc que le cation compensateur joue un rôle très important pour l'hydratation, mais que l'influence de la nature chimique et de la charge du feuillet est également un critère déterminant pour l'hydratation.

La capacité du cation à s'hydrater influence fortement l'hydratation des espaces interfoliaires : le sodium permettra à l'eau de former plusieurs couches alors que le calcium formera seulement deux couches d'eau. L'effet de la charge est également important, puisque si l'eau peut rentrer, cela signifie que les charges électriques sont assez faibles pour permettre le gonflement : il faut donc que la charge du cation soit suffisante pour permettre une bonne hydratation, mais pas trop forte pour permettre un gonflement interfoliaire.

L'influence électrique de la substitution entre également en jeu : si la charge est tétraédrique, l'argile gonfle peu ; si la charge est octaédrique, l'argile gonfle plus. En accord avec ce qui a été dit précédemment, la position de la substitution joue un rôle dans les interactions électrostatiques avec le cation et permet ou non à l'eau d'hydrater le cation et donc de minimiser petit à petit les forces de cohésion de l'argile. Toutefois, la nature de la substitution est également décisive. En effet, les atomes possèdent une caractéristique intrinsèque : la dureté de l'atome. Il s'agit de sa capacité à échanger leur densité électronique et donc leur charge avec d'autres atomes. Si les atomes impliqués dans la substitution participent fortement à l'équilibre des charges dans tout le feuillet, la charge du feuillet sera fortement délocalisée et l'influence des charges sera plus diffuse.

Les charges électriques dans l'argile jouent donc un rôle prépondérant dans le processus d'hydratation, car elles participent activement à la structuration des argiles. C'est l'ensemble des charges électriques qui permet à l'argile d'avoir sa structure multi-échelle. En effet, en fonction du cation, la structure en particules ou en agrégats n'aura pas la même forme. Les charges électriques influencent donc la texture de l'argile et par conséquent l'hydratation : on sait que pendant l'hydratation, les particules vont petit à petit se décomposer car l'équilibre des charges est modifié lorsque des molécules d'eau pénètrent dans l'espace interfoliaire et s'intercalent entre les cations et les feuillets. L'influence de l'hydratation de l'espace interfoliaire se répercute donc sur la structure des mésopores ou se produit de la même façon dans les mésopores : hydratation des éléments chargés présents dans l'espace mésoporeux et gonflement.

1.3.3 Les différents types d'eau dans l'argile

Aux différents éléments de structure, il est possible d'associer différents types d'eau impliqués dans l'hydratation des argiles. Ces différents types d'eau peuvent être analysés en termes de structure de l'eau : on passe d'une eau fortement structurée et liée aux éléments chargés à une eau qui ressemble à l'eau liquide. Bien qu'il n'y ait pas réellement de limite entre les différents types d'eau existant dans la structure argileuse, on peut distinguer théoriquement 4 à 5 types d'eau :

- L'eau interfoliaire fortement liée au cation et aux surfaces observée en spectroscopie infra-rouge et en simulation moléculaire (e.g. Rinnert, 2004 ; Pelletier, 1999 ; Marry, 2002 ; Chatterjee *et al.*, 1999 ; Delville, 1992). Elle correspond aux molécules d'eau formant la première et, s'il y a lieu, la seconde couche d'eau autour du cation ou sur les surfaces. Cette eau présente une forte structuration due à la présence de charges dans l'espace interfoliaire et possède donc des propriétés très différentes de l'eau libre, notamment pour la diffusion (Calvet, 1972). Fripiat *et al.* (1982) ont montré que l'eau d'hydratation des surfaces interfoliaires ne peut pas dépasser deux couches d'eau. Cette eau est fortement influencée par la charge du matériau (feuille ou cation).
- L'eau interfoliaire « restante » qui doit avoir un comportement assez différent des molécules d'eau interfoliaires fortement fixées aux surfaces interfoliaires et aux cations puisqu'elle se situe assez loin des charges cationiques ou anioniques. Cette eau correspond à l'eau qui rentre une fois que les surfaces et les cations ont été totalement saturés en eau : elle produit le gonflement osmotique.
- L'eau qui se trouve en surface des particules et dans les pores de petite taille. Typiquement la taille des pores contenant cette eau est comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette eau ne peut pas facilement être extraite de la smectite : il faut la désaturer (par chauffage par exemple) pour pouvoir enlever cette eau. C'est donc une eau structurée (plus faiblement que les précédentes), mais qui est intimement liée à la smectite.
- L'eau qui se trouve dans la macroporosité et qui est souvent nommée “ eau libre ”. Cette eau possède un comportement proche de l'eau liquide « normale » (Fripiat *et al.*, 1982) et n'est pas affectée par les interactions avec la surface argileuse. Cette eau entre en mouvement sous l'effet des seules forces gravitaires. Pour cette eau, les effets capillaires, Van der Waals et de surface sont généralement négligés et l'on retrouve les propriétés de l'eau liquide (coefficient de diffusion, propriétés mécaniques,...). Cette eau est la première eau qui va partir lorsque l'on sèche l'argile.

Pour Mamy (1968), l'énergie des différentes catégories de molécules d'eau est proche de celle des chaleurs d'hydratation. Dans ce cas, les molécules sont dans des positions voisines de celles qu'elles occupent en solution. Pour les molécules éloignées des cations, les interactions avec le réseau peuvent être de nature multipolaire ou être dues à des liaisons hydrogènes. Ces dernières ne s'établissent que si la molécule se place à l'aplomb d'une cavité hexagonale où elle peut occuper deux positions. La proximité des deux surfaces limitant l'espace interfoliaire interdit la présence de molécules voisines liées au réseau par liaisons hydrogène. On peut penser que dans l'espace interfoliaire, les relations entre les molécules d'eau éloignées des cations sont au moins qualitativement du même type que dans l'eau liquide. Plusieurs catégories de molécules peuvent être définies en fonction du nombre de liaisons hydrogènes (LH) qu'elles contractent. Dans l'eau liquide, il y aurait en moyenne 1.8 LH par molécule sur les 4 LH possibles (Gerschel, 1995).

Calvet (1972) déduit de ses études l'existence de plusieurs populations de molécules d'eau dont les états énergétiques sont différents et très étroitement dépendants de la nature des cations compensateurs. Ainsi les différences entre les types d'eau sont importantes pour le lithium et très réduites pour le césium. Il devrait donc être possible de distinguer expérimentalement plus facilement les différents types d'eau pour les cations Li que pour les cations Cs.

Des informations sont disponibles sur l'eau d'hydratation. En système ouvert, l'eau moléculaire faiblement fixée sur les surfaces externes des particules d'argiles s'évapore à 56°C. Il faut atteindre 192°C pour que les molécules d'eau fortement fixées aux cations interfoliaires puissent se libérer. Pour des températures plus fortes (685°C), c'est la structure elle-même qui est atteinte (Tessier, 1984). Dans sa thèse, Bérend (1991) montre, par des mesures d'ATVC (mesure de la teneur en eau, rapportée à l'unité de masse du produit calciné à 1000°C, en fonction de la température), que la plus grande partie de l'eau d'hydratation part à 25°C lors de la mise sous vide : c'est l'eau physisorbée ou faiblement attachée à la structure de l'argile. Pour des températures supérieures à 70°C, le départ de l'eau est celui de l'eau liée aux cations compensateurs. Ensuite pour des températures plus fortes, c'est l'eau structurale qui part. L'échange des molécules d'eau entre les volumes interfoliaires et les milieux mésoporeux s'effectue principalement à travers des processus de diffusion. Les coefficients d'auto-diffusion des molécules d'eau déterminés par dynamique moléculaire en espace interfoliaire sont d'environ 10^{-10} m²/s (Malikova, 2005), soit environ 10 fois inférieurs à ceux en milieu libre obtenus par RMN (Fripiat, 1965). L'eau interfoliaire n'est pas liée de manière

rigide, la structure est dynamique et la dissociation de l'eau interfoliaire reste forte, donc une protonation est possible. Pour la calorimétrie et notamment les mesures d'enthalpie d'adsorption, il faut signaler que souvent les mesures effectuées déterminent l'enthalpie de déplacement de l'eau par l'adsorbat (Cases, 2002) et ne permettent pas de caractériser clairement les différents types d'eau. Hendricks *et al.* (Hendricks *et al.*, 1940) ont fait des mesures d'A.T.D. et différencient seulement trois types d'eau : eau libre, eau liée, eau structurale. Ces différents types d'eau sont très difficiles à distinguer par les méthodes traditionnelles (spectroscopie infra-rouge, analyse thermique à vitesse contrôlée, résonance magnétique nucléaire,...). La densité de l'eau varie avec la température, mais il a été récemment montré que, suivant le degré de saturation de l'échantillon, l'eau est plus ou moins liée aux feuillets d'argile et donc les liaisons entre molécules sont modifiées par l'influence des charges électriques. On observe alors une variation de la densité de l'eau par des mesures de stéréopycnométrie à l'hélium (Raynal, 2005). En effet, la densité de l'eau est mesurée supérieure à 1, lorsque les teneurs en eau sont faibles, ce qui est en accord avec une eau très structurée dans l'espace interfoliaire et les fortes concentrations d'eau annoncées par Delville (1992). Ce résultat remet en question la conception de l'eau liée comme une eau de type glace (ANDRA, 2001), ainsi que certains résultats de modélisation. En effet, Hensen et Smit (2002), par simulation Monte Carlo, trouvent des valeurs d'espacement interfoliaire proches des valeurs expérimentales en fonction des quantités d'eau introduites, alors que les teneurs en eau qu'ils introduisent pour leurs calculs sont plus basses que celles utilisées dans les expériences. Ce qui irait dans le sens d'une densité de l'eau près de l'espace interfoliaire inférieure à 1. L'étude de la polarisation des molécules d'eau peut également nous amener des informations importantes sur leur structuration. Selon Farmer et Russel (Farmer et Russel, 1967), la polarisation est due au champ électrique du cation. Les molécules polarisées peuvent facilement établir des liaisons hydrogène, d'une façon beaucoup plus marquée à mesure que le pouvoir polarisant des cations est grand. La polarisation est également à l'origine du degré de dissociation élevé des molécules d'eau, qui est un million de fois plus grand que dans l'eau liquide (Fripiat *et al.* 1965, Touillaux *et al.* 1968 ; Ducros et Dupont 1964).

Pour conclure cette partie, nous pouvons dire que la structure de l'argile (feuillelet et cation) et l'eau s'influencent réciproquement. Il est donc nécessaire d'étudier ensemble les trois composantes pour comprendre pourquoi et comment l'argile évolue au fur et à mesure de son hydratation.

2 Objectifs, Matériel et Méthode

2.1 Questions clés et démarche expérimentale

La recherche bibliographique menée sur l'hydratation des argiles a mis en évidence plusieurs points importants :

- L'existence d'objets à l'échelle mésoscopique, les particules, est bien établie. On sait que la taille de ces assemblages dépend de la nature des cations et de l'état d'hydratation. Malgré un large consensus sur le caractère multi-échelle de la structure des matériaux argileux, l'essentiel des études sur l'hydratation et les moteurs a porté sur l'échelle microscopique. Les différents phénomènes se produisant aux échelles supérieures -mésos et macroscopique, celles des particules et des agrégats- restent largement inconnus. Aucune étude spécifique pour les argiles en poudre n'a été réalisée aux échelles supérieures, à part les études de caractérisation du gonflement macroscopique, aux fortes humidités relatives, sur les modifications structurales ou mécanistiques (Tessier, 1984 ; Bihannic *et al.*, 2001), ce qui signifie qu'aucune information n'est disponible à l'échelle mésoscopique. En outre, il est généralement admis que le cation est un moteur de l'hydratation. Or Berend (1991) a montré que les surfaces externes des particules étaient les premières surfaces hydratées. **On peut donc se demander s'il existe également un gonflement osmotique aux échelles supérieures, c'est-à-dire mésoscopique et macroscopique.**
- L'état sec est généralement défini de manière personnelle : chaque expérimentateur choisit une température de chauffage pour définir son état sec. Les températures généralement choisies sont différentes de l'état de référence correspondant à la norme ISO. **Comment définir l'état sec et quel est l'état sec que nous devons considérer ?**
- **L'étude de la séquence d'hydratation des argiles a généralement été menée soit d'un point de vue microscopique, mais sans faire de lien entre les différentes échelles et en se référant essentiellement aux modifications structurales microscopiques :** avec les modélisations moléculaires (Delville, 1991 ; Delville, 1993 ; Skipper *et al.*, 1995 ; Hensen et Smit, 2002 ; Marry, 2002 ; Marry *et al.*, 2002) ou les expériences de diffraction des rayons X (Ferrage, 2004 ; Berend, 1991) et d'infra-rouge (Pelletier, 1999; Madejova, 2001). Les études au niveau macroscopique sont essentiellement des études énergétiques ou de gonflement (isothermes d'adsorption d'eau, calorimétrie,...)(Berend, 1991 ; Berend *et al.*, 1995 ; Médout-Marère, 1999 ; Douillard et Médout-Marère, 2000 ; Bihannic, 1998). Il faut toutefois

souligner que l'étude des relations existant entre la structure et les propriétés macroscopiques possèdent cependant quelques références (e.g. Tessier *et al.*, 1992).

- Comme cela a été souligné dans cette première partie, le **caractère ionique de l'argile** (et notamment les interactions électrostatiques entre les cations et les feuillets, écrantés en partie par les molécules d'eau) joue un rôle fondamental dans l'hydratation des argiles. En outre, il a été souligné que la propriété de gonflement des argiles est reliée à la mobilité des cations. La **conductivité électrique** sera donc une des techniques de prédilection utilisée dans cette thèse.
- A l'aspect électrique des argiles, nous avons associé la texture par **les énergies de cohésion des feuillets** et des particules qui sont modifiées au cours de l'hydratation, ce qui provoque la dissociation des feuillets et le fractionnement des particules. Il est donc nécessaire d'avoir des informations de type énergétique sur la texture de l'argile. Bien qu'aucune théorie ne permet de prédire la taille des particules (nombre de feuillets par particules), on peut penser que cette taille est reliée plus ou moins directement à l'énergie de surface : une forte énergie de surface doit conduire, pour des raisons énergétiques, à une faible surface spécifique (particules épaisses) et inversement, une faible énergie de surface permet une plus grande surface spécifique exposée (particules peu épaisses).
- L'hydratation (rapport de la quantité d'eau sur la quantité de solide) peut résulter de (1) l'adsorption d'eau sur une surface libre, (2) de la condensation de vapeur d'eau dans un pore pré-existant mais, jusque-là, vide ou ne contenant que de l'eau adsorbée sur ses parois et (3) l'augmentation, avec gonflement, du contenu en eau des pores déjà saturés. Pour cela, il est donc nécessaire, non plus de ne regarder qu'une des composantes du système, mais **de caractériser le comportement des trois composantes** simultanément ou **sur un même échantillon**.

Pour répondre aux questions qui restent encore en suspens, nous avons donc choisi d'utiliser trois techniques : la **thermoporométrie**, la **conductivité électrique** et les **calculs électrostatiques**.

Comme nous voulons étudier les porosités à des échelles supérieures à celle de l'espace interfoliaire, nous avons choisi la thermoporométrie. La technique de thermoporométrie est une technique calorimétrique qui détermine la température de changement d'état du fluide confiné dans une porosité et associe ensuite cette température aux tailles de pores correspondantes. Cette technique est très sensible pour les tailles de pores

comprises entre 2 et 50 nm (ce qui correspond à la mésoporosité). Cependant cette technique n'est généralement utilisée que pour des échantillons totalement saturés. Notre intention est d'utiliser cette technique de manière originale, en conditions insaturées, c'est-à-dire à différentes humidités relatives pour suivre l'évolution de la taille de pores en fonction de l'humidité relative à laquelle est soumis l'échantillon. Il sera donc nécessaire de valider la méthode pour nos composés et pour des humidités relatives inférieures à la saturation. La thermoporométrie permettra donc de suivre l'entrée d'eau dans ces tailles de pores, ce qui permet d'obtenir une séquence d'hydratation réellement multi-échelle, en couplant les résultats obtenus avec ceux de la diffraction des rayons X réalisés par Ferrage (2004) sur des échantillons équivalents. A ces résultats vont également être associés les résultats des isothermes d'adsorption d'eau réalisés sur nos échantillons pour s'assurer que les résultats DRX-Thermoporométrie et isothermes d'adsorption d'eau sont cohérents en terme de bilan de masse. En outre, les résultats de calorimétrie d'adsorption d'eau réalisée en même temps que les isothermes nous apportent des informations importantes sur les moments clés de l'hydratation.

Outre les valeurs des tailles de pores, nous pouvons accéder aux caractéristiques énergétiques sur les différents types d'eau contenus dans l'argile, grâce aux résultats recueillies lors des expériences de thermoporométrie.

Un modèle énergétique sera également mis en place : à partir des structures microscopiques des argiles et pour tous les cations alcalins ainsi que pour le calcium, nous proposons de déterminer l'énergie de surface qui correspond à l'énergie de cohésion. Par ce modèle, nous aurons donc une information sur la structuration de l'argile en fonction du cation compensateur. En utilisant les données d'immersion (Bérend, 1991), nous pourrions déterminer théoriquement les énergies d'hydratation des cations et des surfaces à partir de la décomposition des données d'immersion.

L'étude des cations se fera par conductivité électrique sur les échantillons secs, saturés et hydratés à des humidités relatives intermédiaires comprises entre 0 et 100%. Cette technique nous permet d'avoir des informations sur les propriétés de mobilité des cations pour les différents états d'hydratation. Nous pourrions également déterminer les énergies d'hydratation des cations par un modèle utilisé par Médout-Marère (1999) et comparer les valeurs obtenues avec nos valeurs théoriques.

Avant de proposer un programme expérimental de la thèse, il est nécessaire de choisir un matériau de référence pour notre étude. Nous avons choisi de travailler sur l'argile contenue dans MX80 : les échantillons examinés sont les échantillons échangés avec des

cations alcalins et l'échantillon contenant les deux cations initiaux (Na/Ca). Pourquoi ce choix ? L'argile MX80 est une des argiles candidates pour servir à la formation de la barrière ouvragée. En outre, comme nous souhaitons réaliser une modélisation microscopique, il est nécessaire d'avoir un matériau ordonné structuralement : selon Vantelon (2001), c'est le cas de l'argile contenue dans MX80.

Pour nos expériences, nous caractérisons de manière classique la porosité des différents composés : expériences d'intrusion au mercure, isothermes d'adsorption d'azote et analyse thermique à vitesse contrôlée. Ces expériences permettent de fixer l'état sec et de caractériser la porosité de cet état sec. En effet la connaissance de l'état sec est fondamentale pour pouvoir toujours partir d'un état bien défini. A partir cet état, nous pouvons commencer notre étude de l'hydratation.

Dans ce qui suit, nous allons donc décrire le matériau, puis les techniques expérimentales et théoriques utilisées.

2.2 Choix d'un matériau de référence : la bentonite MX80

La bentonite MX 80 est un matériau argileux (contenant une montmorillonite et des minéraux accessoires). Elle est envisagée dans le cadre du stockage des déchets radioactifs. La montmorillonite est saturée par un mélange Na/Ca de rapport 2/3-1/3 dans l'espace interfoliaire (ANDRA, 2001). Toutefois, pour simplifier l'étude, nous avons travaillé sur un matériau pur (composé quasi-exclusivement de la montmorillonite) et monoionique. Nous avons donc échangé l'argile avec des cations alcalins ou avec des cations Ca. La caractérisation de cette bentonite a été réalisée par Sauzéat *et al.* (2001) : minéralogie, cristalochimie de la phase argileuse majoritaire, ainsi que la nature et la granularité des minéraux accessoires.

La séparation entre la phase argileuse et la phase des minéraux accessoires peut se faire par différenciation de taille : l'argile se trouve dans la phase inférieure à 2µm, alors que les minéraux accessoires se trouvent dans la fraction grossière (>2µm). La formule structurale de la montmorillonite contenue dans MX 80 obtenue par analyses MET-EDS sur la fraction < 2 µm est (Guillaume, 2002) :



A partir des résultats de diffraction des rayons X (DRX) et d'infra-rouge (IR), les minéraux accessoires contenus dans MX 80 sont un mica (pic DRX à 10.1 Å), du quartz (pics

DRX à 3.35 et 4.26 Å) et cristobalite (pic DRX à 4.04 Å et bande IR à 778 cm⁻¹), du feldspath (pic DRX à 6.46 Å et doublets vers 3.2 Å), de la calcite en très faible quantité (pic DRX à 3.03 Å et bande IR à 1430 cm⁻¹). L'argile gonflante présente des pics caractéristiques également en DRX (12.5 Å, 6.25 Å, 3.12 Å) (Sauzéat *et al.*, 2001).

Nous nous intéressons essentiellement au comportement de l'argile pure et échangée le cas échéant avec des cations alcalins. Le traitement de purification des argiles que nous avons utilisé consiste en une succession de sédimentations et de séparations sur des tamis vibrants (Figure 2.1.).

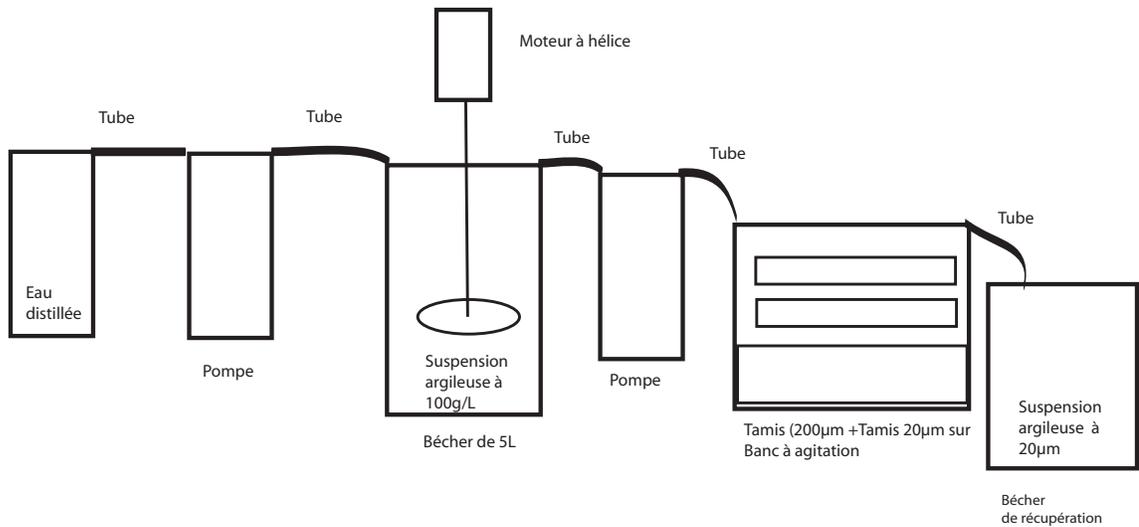


Figure 2.1. Montage expérimental de purification de l'argile MX 80 (d'après Perronnet, 2004)

La purification de l'argile s'effectue en plusieurs étapes :

1. Dispersion de la bentonite dans de l'eau permutée pendant 24 heures : les proportions sont environ 100 g par litre d'eau.
2. On agite ensuite l'ensemble lentement avec une hélice
3. On recueille le liquide surnageant vers un tamis vibrant tout en ajoutant la quantité d'eau prélevée. Le but est d'extraire la partie fine argileuse moins dense et moins large que la partie des minéraux argileux).
4. Le liquide surnageant recueilli est ensuite centrifugé à 3500 trs/min pendant 3 heures.

5. On lyophilise la pâte recueillie au fond du pot de centrifugation après une trempée dans l'azote liquide.

La poudre obtenue après ce protocole de purification est analysée en DRX et en IR (Figure 2.2. et Figure 2.3.).

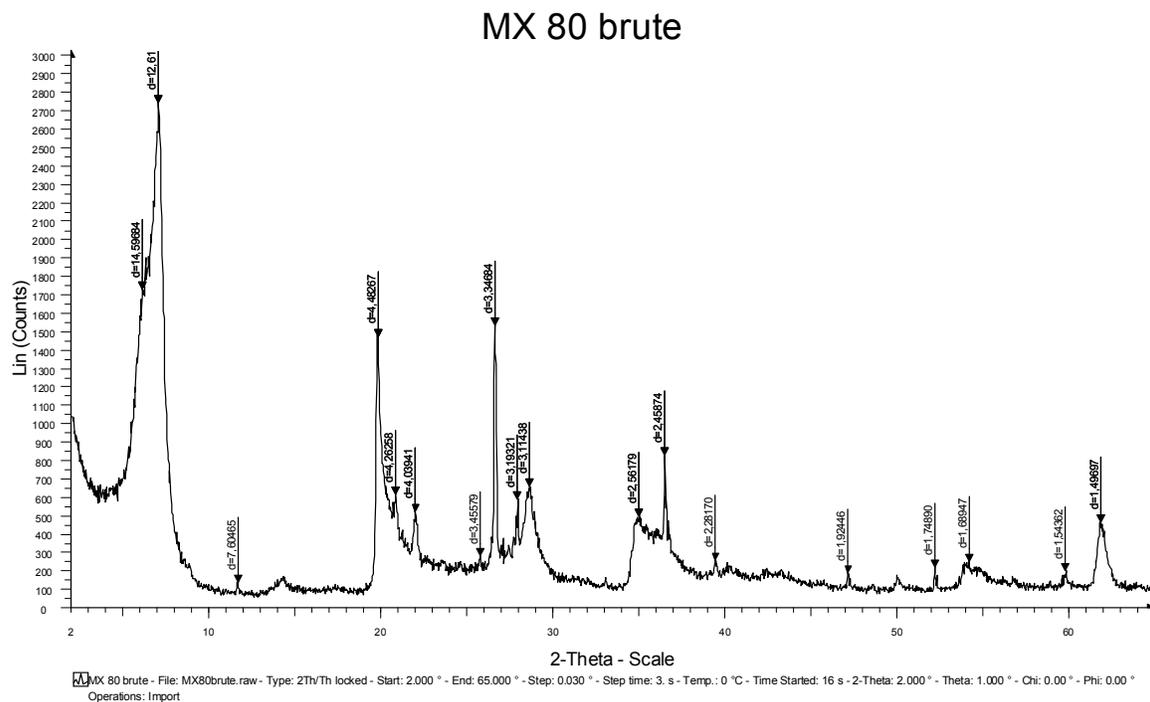
Le protocole présenté ci-dessus peut laisser penser que les particules fines ne sont pas récupérées, notamment à cause de l'absence d'ultracentrifugation. Toutefois, la présence des mésopores dont le rayon est proche de 2nm semble contredire cette remarque (cf Partie III).

Au cours de la purification, des modifications fortes ont lieu (Figure 2.2.). On observe ainsi que

- Les pics dus à la raie (001) de l'argile (14.6 Å et 12.62 Å pour MX 80 brute et 14.53 Å et 12.35 Å pour l'argile purifiée) sont quasiment inchangés en amplitude, mais la largeur des pics semble plus importante. Il apparaît un pic à 13.79 Å pour l'argile purifiée qui correspond à une distance interfoliaire intermédiaire dû aux différentes proportions de distances interfoliaires possibles selon l'état d'hydratation.
- La tête de bande observable à 4.48 Å est peu modifiée tout comme la raie (006) à 1.49 Å.
- La hauteur des pics du quartz diminue fortement :
MX 80 brute : 4.26 Å, 3.35 Å, 2.46 Å et 1.69 Å
MX 80 purifiée : 4.23 Å, 3.33 Å, disparition du pic à 2.46 Å, 1.69 Å)
- La cristobalite est fortement éliminée, puisque tous les pics diminuent voire disparaissent :
MX 80 brute : 4.04 Å, 3.11 Å, 1.69 Å
MX 80 purifiée : 4.01 Å, 3.08 Å, 1.69 Å
- La calcite disparaît également presque totalement:
MX 80 brute : 2.56 Å, 2.28 Å
MX 80 purifiée : 2.55 Å
- Le gypse n'est plus visible pour la MX 80 purifiée :
MX 80 brute : 7.60 Å

La purification telle que nous l'avons réalisée permet de diminuer fortement le signal DRX de tous les minéraux accessoires (Figure 2.2.). Par contre le signal dû à l'espacement interfoliaire (raie (001)) est modifié essentiellement en largeur de bande. Cette modification peut être le reflet de la formation de gels d'hydratation des argiles durant la mise en solution et qui

forment lors de la lyophilisation des cristallites de plus faible taille, et qui provoque une diminution de la largeur de la raie (en accord avec l'équation de Scherrer reliant la largeur à mi-hauteur à la dimension moyenne du cristallite).



MX 80 4

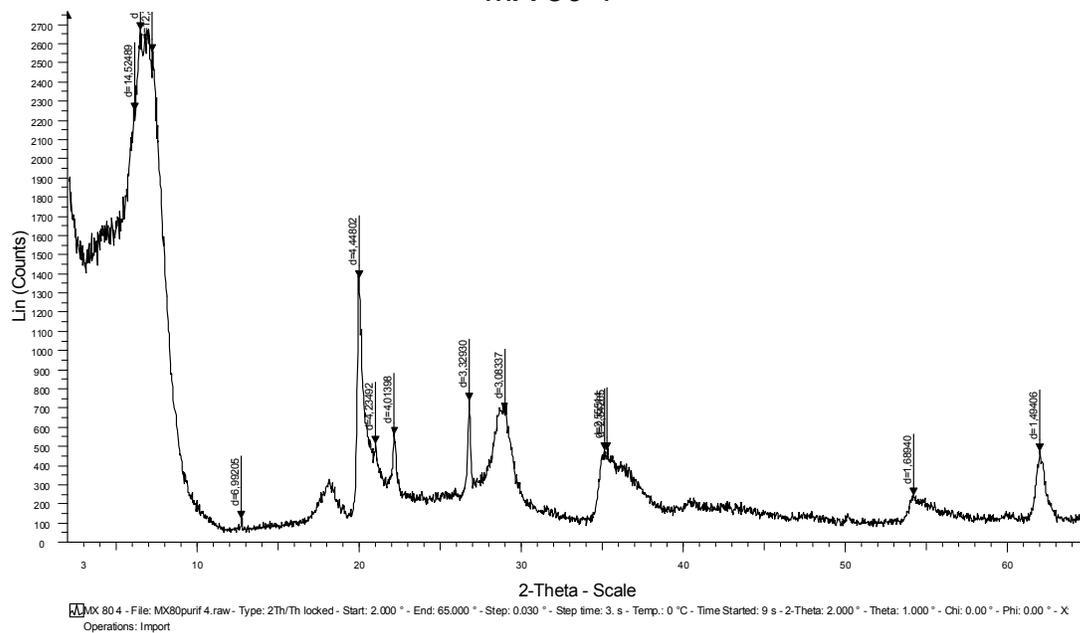


Figure 2.2. Diffractogrammes de la poudre de MX 80 brute et la poudre de MX 80 purifiée (MX 80-4).

Pour s'assurer des résultats de la purification, une étude IR sur des films auto-porteurs a été réalisé. Le spectre IR (cf Figure 2.3.) obtenu sur l'argile purifiée semble effectivement montré la présence de calcite (1428 cm^{-1}) et de quartz (797 cm^{-1}). Toutefois il semble que les proportions soient très faibles en comparaison avec le signal obtenu pour l'argile. Les autres bandes du spectre IR correspondent aux bandes des liaisons présentes dans l'argile.

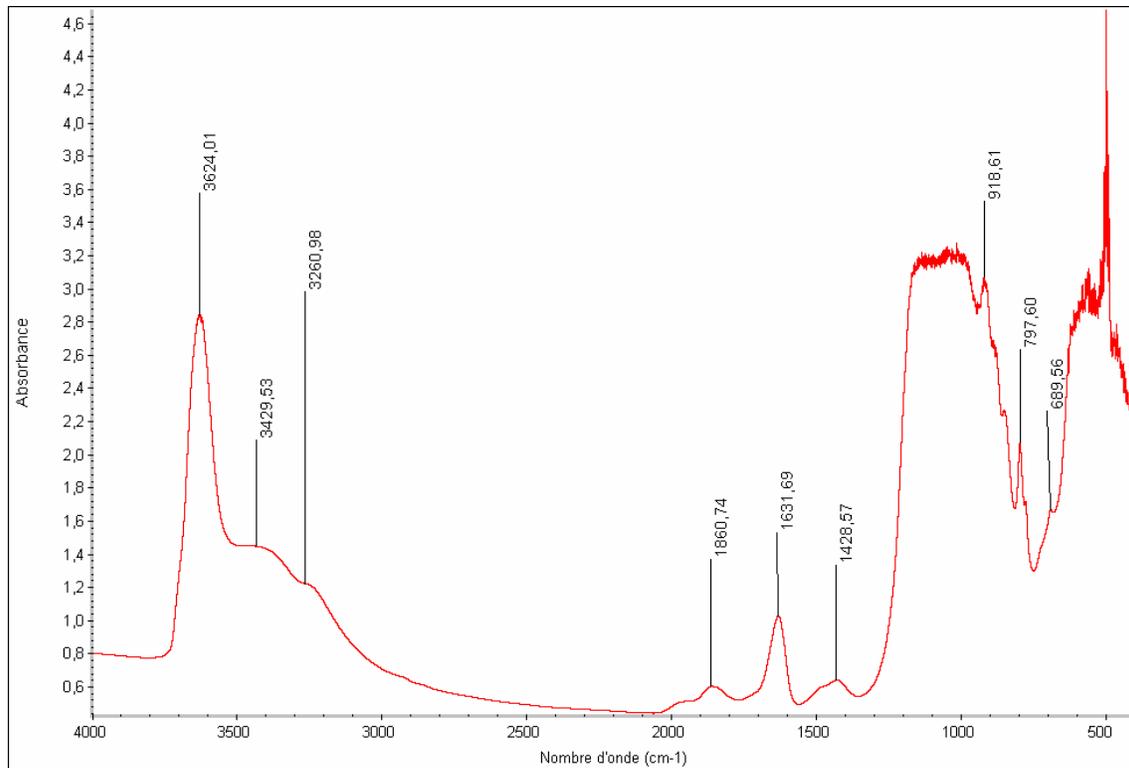


Figure 2.3. Spectre IR d'un film autoporteur d'une argile purifiée

Compte tenu des résultats obtenus en DRX et en IR, il nous est apparu que le produit de la purification, appelé bentonite purifiée, contient quasi-exclusivement de la montmorillonite et la structure cristalochimique est celle déterminée par Sauzéat *et al.* (2001) :



Pour réaliser les échanges, nous avons suivi le même protocole pour tous les cations :

1. Préparation d'une suspension argileuse dans de l'eau permutée (avec des concentrations inférieures à 50 g/L)
2. Préparation d'une solution de MCl ou CaCl_2 de concentration 0.2M et 0.1M respectivement
3. Mélange des deux préparations et agitation pendant une journée
4. Centrifugation de la solution et récupération du fond de centrifugation
5. Répétition des étapes 1-2-3-4 trois fois
6. Rinçage et centrifugation jusqu'à ce que le test aux chlorures soit négatif (test AgCl)
7. Lyophilisation après trempé à l'azote

Par cette méthode, nous avons préparé plusieurs composés pour nos études de l'hydratation des argiles : une argile saturée par du lithium, du sodium, du potassium, du césium et du calcium. En considérant également l'argile purifiée non échangée (donc mixte Na/Ca), nous étudions au total 6 échantillons par les différentes techniques citées en première partie.

2.3 La thermoporométrie

La thermoporométrie est donc une technique de calorimétrie, dont le principe repose sur la caractérisation de la transition de phase d'un liquide. C'est une technique qui permet d'étudier la porosité d'un solide pour des rayons compris entre 2 et 50 nm (gamme des mésopores). Elle a été jusqu'à présent peu utilisée sur les argiles à notre connaissance. Pour cela, il est nécessaire de réaliser une étude de l'évolution de la mésoporosité en fonction de l'humidité relative ou de la pression de vapeur d'eau, mis en équilibre avec l'échantillon argileux, pour compléter les données acquises.

La température de transition de phase d'un liquide confiné dans une porosité dépend de plusieurs paramètres : des paramètres intrinsèques au liquide (comme par exemple la taille des molécules du liquide, la pureté du liquide), des paramètres liés aux interactions entre le liquide et le solide (interactions énergétiques entre le solide et le liquide) et les propriétés du solide (taille de porosité). L'hypothèse principale de la thermoporométrie est de considérer comme effet principal l'effet dû à la taille de porosité, en négligeant les autres paramètres, tels que l'interaction solide-liquide ou la force ionique par exemple. Cette hypothèse peut être acceptable, mais elle requiert validation.

Dans l'eau liquide, les liaisons intermoléculaires dominantes sont les liaisons de type Van der Waals et les liaisons hydrogène et sont responsables de la formation d'amas de molécules d'eau (ou clusters) qui se font et se défont en permanence. Le point de fusion de la glace Ih (variété allotropique stable aux pressions et températures traditionnelles) pure à la pression atmosphérique est égal à 0°C. Ce point représente la température de stabilité des cristaux pour la glace formée à partir de l'eau pure : la glace n'est pas thermodynamiquement stable pour des températures supérieures à cette température, pour cette pression. Dans le cas d'une solution aqueuse (c'est à dire solution d'eau contenant des ions), le point de fusion solide-liquide est abaissé (Franck et Wen, 1957).

La formation de la glace peut être obtenue par deux processus : soit par germination, soit par contact avec un cristal existant. La germination apparaît seulement lorsque le nombre de molécules incorporées dans un amas dépasse le seuil critique correspondant à une énergie de germination. Le noyau devient alors stable et peut commencer à grossir (Fletcher, 1970). On parle de germination hétérogène lorsque la présence d'une surface ou d'une particule support est nécessaire et sert de site de germination. Sinon la germination est dite homogène. Lors de la formation par contact avec un cristal préexistant, la cristallisation est initiée par un cristal de glace formé à des températures plus basses.

Les modèles, utilisés pour traiter les données de thermoporométrie, assimilent généralement la température de stabilité d'un cristal de glace à la température de formation du même cristal de glace (la température de stabilité d'un cristal de glace représente la température au-dessus de laquelle le cristal ne peut exister), et permettent de relier cette dernière à la taille de pore, moyennant une hypothèse sur la forme de ces pores.

Outre la relation rayon du pore-température de stabilité (assimilée à la température de formation) de la glace, il est possible de déterminer le volume de glace formé lors d'un abaissement de température, connaissant l'entropie de solidification liquide-solide en fonction de la température, et le flux de chaleur exothermique de la solidification mesuré au microcalorimètre. Ces deux éléments couplés permettent d'obtenir la distribution poreuse (Fagerlund, 1973 ; Brun *et al.*, 1977).

Il existe une hystérésis entre la solidification et la fusion de l'eau dans les pores. Plusieurs explications sont avancées. Tout d'abord il peut s'agir d'un effet de conformation de la porosité. En effet si les pores étudiés sont en forme de bouteille d'encre et que la formation de la glace se produit par propagation d'un front, il peut apparaître une hystérésis : le front se propageant vers les pores de plus en plus fins lorsque l'on diminue la température, la cavité interne d'un pore en bouteille d'encre ne pourra geler que lorsque la température sera suffisamment basse pour que le front de glace puisse pénétrer le diamètre d'entrée du pore. Au contraire lors de la fusion de la glace, la glace de la cavité fondra dès sa température d'équilibre. En outre, la prise en compte du rayon hydraulique permet de différencier un température de stabilité lors de la formation et lors de la fusion de la glace (Brun *et al.*, 1977 ; Setzer, 1997). Lors de la formation, et quelle que soit la forme du pore, la glace se forme à partir d'un noyau auquel il est possible d'attribuer une forme sphérique. Lors de la fusion, et dans le cas de pores cylindriques, la glace fond à partir d'une structure cylindrique. On s'aperçoit alors que le rayon hydraulique du cristal est différent lors de la formation et lors de la fonte de la glace. D'où, d'après (Brun *et al.* 1977) :

rayon du pore = $f(\Delta T)$ pour la formation de la glace
et rayon du pore = $0.5 * f(\Delta T)$ pour la fonte de la glace.

Plus récemment Kaufmann (1999) a montré que l'hystérésis était en partie due à des phénomènes de germination et de surfusion (par rapport à la température de stabilité).

Nous souhaitons réaliser l'étude de l'évolution de la mésoporosité en fonction de l'humidité relative en équilibre avec l'échantillon argileux, pour compléter l'étude de la texture de l'argile en fonction de l'humidité relative. L'expérience consiste à placer l'échantillon dans un calorimètre et à mesurer la différence de flux de chaleur émis entre l'échantillon et un témoin, au cours d'une descente (pour la solidification de l'eau en glace) ou de la montée (pour la fusion de la glace en eau) de température. Ainsi, par la technique de DSC (Differential Scanning Calorimetry), on suit l'apparition ou la disparition de glace dans la porosité. En effet, le flux total émis résulte de la somme de deux contributions : (i) la différence de flux entre l'échantillon lui-même et le témoin durant la montée ou la descente en température (sensiblement constante en fonction de la température) et (ii) le flux associé au changement de phase liquide-solide dans le réseau poreux (se traduisant par des pics aux températures concernées).

Habituellement, les expériences de thermoporométrie sont réalisées sur des composés totalement saturés en eau et donc il est difficile de savoir avec précision quel est le mécanisme de solidification de l'eau. Dans notre cas, et c'est ce qui fait l'originalité de ce travail, nous avons réalisé des expériences à humidité relative contrôlée. Pour s'assurer que le mécanisme de solidification de l'eau ne fausse pas les tailles de pores trouvées, nous comparerons toujours les tailles de pores en solidification avec les tailles de pores en fusion. Si les valeurs de pores trouvées sont comparables, nous pourrions alors donner la taille de pores et dire que le mécanisme n'a pas d'importance et que la porosité considérée est remplie, même si l'échantillon n'est pas lui-même saturé.

2.4 *Modèle électrostatique*

A priori le calcul des énergies de surface apparaît comme un moyen de prévoir l'évolution de la taille des particules et donc indirectement celle de la porosité et l'évolution de la réactivité des surfaces. En effet, l'énergie de surface est liée à l'énergie de

cohésion (et donc à la structuration de l'argile). Cette énergie de surface dépend du cation et de la teneur en eau de l'argile.

Il n'existe cependant pas de méthode de mesure directe de l'énergie de surface pour les argiles. Les méthodes classiquement utilisées, comme les angles de contact pour les milieux non poreux ou l'étude de l'équilibre solide-liquide pour les métaux, ne peuvent pas être appliquées de manière rigoureuse pour les composés poreux, tels que les argiles. Une méthode de détermination théorique basée sur des calculs de type électrostatique a été mise au point et a pu être confrontée à une autre méthode basée sur une décomposition des valeurs d'immersion en termes polaires et apolaires. Cependant, pour les argiles gonflantes telles que les montmorillonites, l'influence des cations interfoliaires est difficilement prévisible. Nous avons donc choisi de déterminer les énergies de surface à partir du modèle théorique électrostatique. Pour cela, nous avons utilisé un modèle développé par Henry (2002).

Le modèle PACHA (Partial Atomic Charge and Hardness Analysis), s'inscrit tout d'abord dans le modèle des charges partielles dérivant d'une approche fonctionnelle de l'énergie E de la liaison chimique en termes de charge q et de potentiel associé V :

$$q = \partial E / \partial V \quad \text{et} \quad V = \partial E / \partial q$$

où $q = Z - N$ (avec Z le numéro atomique et N le nombre d'électrons associés au noyau)

Pour une molécule diatomique A-B, on peut écrire :

$$Z = Z_A + Z_B \quad \text{et} \quad N = N_A + N_B = \text{cte}$$

Pour un transfert d'électrons effectué à une distance R , avec $dN_A = -dN_B = dN > 0$, on obtient :

$$E = f(N_A, N_B, Z_A, Z_B, R)$$

Et donc $dE = [(\partial E / \partial N_A)_{N_B, R} - (\partial E / \partial N_B)_{N_A, R}] dN + (\partial E / \partial R)_{N_A, N_B} dR$

Pour une distance fixée R , on obtient : $(\partial E / \partial N_A)_{N_B, R} < (\partial E / \partial N_B)_{N_A, R}$

afin que le transfert soit spontané avec $dE < 0$.

Lors de la formation d'une liaison chimique entre A et B, on obtient l'équivalence entre les notions d'électronégativité χ et de potentiel chimique électronique, on a :

$$\mu_e = \partial E / \partial N.$$

Dans ce modèle, plusieurs hypothèses ont été faites. La première hypothèse est l'égalisation des électronégativités selon Sanderson et Mulliken. Elle peut s'énoncer de la façon suivante : à l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque atome évoluent jusqu'à l'obtention de la neutralité du système. Elle permet de relier la variation de charges électriques au potentiel chimique

Une seconde hypothèse consiste à utiliser l'échelle d'électronégativité récemment établie par Allen, basée sur des valeurs d'énergies spectroscopiques. Ce choix impose l'hypothèse suivante.

Une troisième hypothèse intervient, qui permet d'introduire des valeurs de dureté tout en utilisant l'électronégativité d'Allen : si les atomes sont considérés comme sphériques de rayon r et de charge q uniformément répartie en surface, l'énergie s'écrit:

$$E(q) = e^2q^2/(8\pi\epsilon_0r)$$

Ainsi, d'après les définitions de la dureté et de l'électronégativité, on accède aux équations suivantes:

$$\chi = \partial E/\partial q = e^2q/(4\pi\epsilon_0r) \text{ et } \eta = \partial^2 E/\partial q^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0r)$$

On observe alors que la dureté est inversement proportionnelle au rayon r de l'atome, ce qui est généralement admis.

Suivant cette idée, Henry (2002a et b) associe alors la mollesse, l'inverse de la dureté, à l'expansion spatiale d'une orbitale. Il choisit alors de considérer r comme le rayon de l'orbitale de valence la plus diffuse.

On obtient alors une équation finale permettant de calculer les charges partielles q_i de chaque atome, déterminée en résolvant $(n+1)$ équations à $(n+1)$ inconnues (n charges q_i et $\langle\chi\rangle$ l'électronégativité moyenne), à partir d'un système de n atomes chimiquement équivalents et d'une charge globale z :

$$\langle\chi\rangle = \chi_i^0 + \frac{e}{4\pi\epsilon_0r_i}q_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n M_{i,j}eq_j \quad \text{pour tout } i=1,\dots, n \quad \text{Eq.1}$$

et

$$\sum_{i=1}^n q_i = z$$

Les coefficients M_{ij} sont les composantes de la matrice de Madelung. Cette matrice correspond à la somme des différentes influences des atomes constituant le cristal (influence de la première sphère de proches voisins, puis de la seconde, *etc*), obtenue par une sommation d'Ewald. Autrement dit par un calcul standard à partir du fichier cristallographique.

Le respect des 3 paramètres χ_i^0 , r_i et M_{ij} impose, pour chaque charge globale du système total, une répartition des charges sur chaque atome.

Henry définit ensuite une grandeur énergétique : la balance électrostatique (E.B.) calculée à partir de la distribution de charges partielles q_i . Cette grandeur correspond à la **partie attractive** de l'énergie électrostatique. Il distingue la balance électrostatique moyenne, obtenue par un calcul équivalent à un calcul de sommation d'Ewald, qui permet de connaître la valeur de l'énergie d'un morceau de cristal dans le cristal infini en obtenant, malgré le caractère infini du cristal, des sommations convergentes, et la balance électrostatique partielle (P.E.B.) qui donne la mesure d'un morceau de cristal fini.

Les formules sont de la forme suivante :

$$EB = \frac{e^2}{8Z\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{i,j} (q_i q_j) \quad \text{Eq.2}$$

La connaissance de ces énergies EB pour le cristal infini et PEB pour le cristal fini permet *alors* la détermination des énergies de surface (ou de cohésion). Cette technique a déjà été utilisée avec succès sur des argiles non chargées ou sans cation comme les chlorites (Salles *et al.*, 2006 ; Douillard *et al.*, 2007). Toutefois, pour les argiles gonflantes, contenant des cations alcalins, ce type de calcul n'a jamais été réalisé.

2.5 Conductivité électrique et mobilité cationique

On appelle « *diélectrique* », une substance dans laquelle un champ électrique peut pénétrer. Cette propriété est l'opposée de celle qui caractérise les conducteurs, et on la retrouve généralement en examinant des composés de la famille des isolants. Mais il peut arriver qu'on s'intéresse aux propriétés diélectriques de matériaux plus favorables au passage du courant, tels que les électrolytes conducteurs ioniques, les semi - conducteurs ou même certains semi - métaux. Il s'agit alors d'observer la composante dissipative du phénomène de transport, où le caractère diélectrique de ces solides se manifeste par une polarisation induite sous l'effet du champ électrique. Cette propriété a été abondamment décrite depuis la fin du XIX^{ème} siècle, pour interpréter l'ensemble des phénomènes associés au transport des charges (Vanderschueren and Gasiot, 1979 ; Jonscher, 1996 ; Giuntini *et al.*, 1997). Dans ce manuscrit, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux argiles pour lesquelles la conduction est attribuée à des déplacements d'ions, pour interpréter les propriétés dynamiques des structures qui environnent ces charges.

On imagine d'abord qu'un champ électrique \mathbf{E} est installé aux bornes d'un échantillon contenant des charges indiscernables que nous considérons, dans un premier temps, comme étant des électrons pour faciliter l'exposé des relations de Maxwell. On cherche alors à comprendre comment l'influence sur ces charges, de ce champ électrique se propage à l'intérieur du matériau concerné. La description de ce phénomène fait appel aux équations de Maxwell, qui nous incitent à considérer le champ électrique comme la somme de deux composantes élémentaires.

❖ Un premier champ \mathbf{E}_l est dû au déplacement des « *charges libres* », dont la densité vaut : ρ_l . Il constitue la composante diffusive du champ total. On le détecte expérimentalement en effectuant des mesures en courant continu, lorsque :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$$

Le courant de diffusion, qui accompagne sa propagation, est alors colinéaire au vecteur induction électrique : \mathbf{D} .

❖ Un second champ \mathbf{E}_p est associé aux mouvements des « *charges liées* », dont la densité vaut : ρ_p . Dans la théorie de l'électromagnétisme, on appelle « *charges liées* » les charges qui participent au phénomène de polarisation. L'existence de ce champ crée donc, au sein du

matériau, le vecteur polarisation \mathbf{P} . C'est ce phénomène que nous étudions en détail dans la suite de ce travail.

Il est considéré comme la composante « *dissipative* » du champ total parce que ce processus n'est observable que si :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \neq 0.$$

Le déplacement des charges qu'il provoque est appelé : « *courant de polarisation* ». Il peut résulter par exemple, du caractère oscillant d'un champ alternatif.

Finalement, pour rendre compte de l'ensemble des phénomènes électriques observés, Maxwell a supposé initialement, qu'il existe simultanément deux catégories de porteurs de charges. Chacune d'elles se comporte de façon caractéristique, sous l'effet du champ électrique appliqué, ce qui équivaut à considérer qu'il existe aussi deux états possibles de ces espèces. On ne sait pas analyser conjointement les mécanismes de diffusion et de polarisation, sans développer un modèle qui rende compte des différents comportements microscopiques des porteurs de charges, sous l'effet de l'application d'un champ électrique. Ainsi, l'étude des propriétés des systèmes où la conduction est due à des déplacements d'électrons, nécessite de distinguer le comportement attribué aux « *charges libres* » de celui des « *charges liées* ».

Le mouvement des charges libres

A une température donnée et en absence de champ électrique, les vitesses de déplacement des « *charges libres* » sont telles que leur résultante est nulle. On décrit généralement ce type de comportement par le mouvement Brownien. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la résultante des vitesses n'est plus nulle et elle laisse apparaître macroscopiquement une densité de courant \mathbf{J}_1 communément appelée « *densité de courant de migration* ». Ce processus est plus généralement connu sous le nom de conductivité déterminée en courant continu. Il est symbolisé par : σ_{dc} .

Le mouvement des charges liées

Le mouvement des « *charges liées* » est caractérisé par une mobilité beaucoup plus réduite des porteurs de charges. De façon générale, ce deuxième type de déplacement est décrit par des sauts occasionnels de ces « *charges liées* », intervenant sur une distance restreinte. Habituellement, les porteurs de charges impliqués oscillent sous l'effet de l'agitation thermique, tout en restant localisés dans des sites. Ce système de « *charges liées* » peut alors

être représenté par une population de dipôles, où chaque saut est analogue à la réorientation d'un dipôle. En l'absence de champ électrique, tous ces dipôles sont orientés de façon aléatoire, de telle sorte que le moment dipolaire résultant est nul. En revanche, sous l'effet de l'application d'un champ électrique, une partie de ces dipôles tend à s'orienter préférentiellement selon la direction du champ appliqué, créant ainsi un moment dipolaire détectable expérimentalement. Dans l'hypothèse d'un champ alternatif, ce moment dipolaire tente de suivre l'évolution du champ. Il apparaît ainsi une conductivité de polarisation, symbolisée par : $\sigma(\omega)$, parce qu'on constate qu'elle dépend de la fréquence imposée. Cette polarisation est connue sous le nom de polarisation d'orientation ou dipolaire. On désigne aussi ce phénomène sous le nom de relaxation diélectrique, et on remarque habituellement que la durée des sauts qui le caractérisent, varie de 10^{-10} seconde à des temps beaucoup plus longs.

La formule de Debye permet d'attribuer principalement les variations de la permittivité complexe ϵ^* , observées expérimentalement en fonction de la température T , à l'évolution du temps de relaxation : τ . Quand on trace en effet, la courbe représentative du comportement de la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ en fonction de la pulsation ω , on constate généralement, que la position du maximum qui la caractérise, se déplace vers les hautes fréquences quand la température imposée à l'échantillon croît. L'expérience montre alors que, dans la plupart des cas, les évolutions de la permittivité statique ϵ_s et de la permittivité mesurée à des fréquence très élevée, ϵ_∞ , en fonction de la température, sont assez faibles pour être considérées comme négligeables par rapport aux effets de la température sur le temps de relaxation τ . C'est donc essentiellement la valeur du temps de relaxation τ , qui varie quand on modifie la température de l'échantillon et qui provoque les évolutions observées expérimentalement.

On ne peut tenter d'établir une relation qui lie τ , le temps de relaxation, à T , la température, sans faire appel à une modélisation microscopique, dont nous allons décrire maintenant les hypothèses fondamentales. Dans cette modélisation, nous considérons que chaque particule constituant le solide, est toujours placée au minimum dans un puits de potentiel quand elle est dans sa position d'équilibre. Elle ne peut participer au phénomène de polarisation, qu'en étant extraite de ce puits de potentiel. Ce processus de dépiégeage intervient quand la particule atteint un niveau d'énergie suffisant pour franchir une barrière de potentiel qui caractérise son environnement structural (cf Figure 2.4).

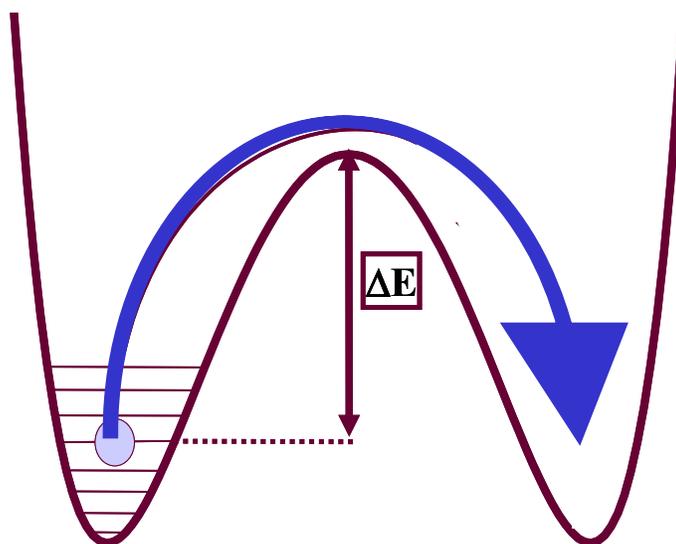


Figure 2.4. Représentation schématique d'un double puits de potentiel

Ce modèle propose une illustration du processus microscopique de saut dans les systèmes que nous avons observés au cours de ce travail. Cette interprétation est essentiellement fondée sur les deux hypothèses suivantes :

La liaison entre le site et le porteur de charge est assimilée à une liaison chimique relativement faible, tandis que le site d'accueil constitue un puits de potentiel dans lequel le porteur de charge effectue un mouvement oscillant sous l'effet de l'agitation thermique.

L'amplitude de ce mouvement dépend de la quantité de chaleur qui lui est fournie d'abord, et de la configuration de son environnement ensuite. Ces oscillations sont considérées comme harmoniques tant que le porteur de charge reste piégé dans le puits de potentiel. Parfois, l'amplitude des fluctuations thermiques devient suffisante, pour que se produise un saut qui peut extraire le porteur de charge de ce puits. Notons que lorsque ces fluctuations interviennent, le bilan des forces qui conservaient jusqu'alors le porteur de charge dans sa position, se trouve fortement modifié. La forme que nous attribuons au puits de potentiel constitue donc une approximation, dont l'écart à la réalité s'accroît à l'instant du dépiégeage du porteur de charge, mais Prigogine, Mathot et Saraga ont démontré que cette approximation pouvait se justifier dans la majorité des cas.

Quoiqu'il en soit le système peut toujours être décrit par un ensemble de particules piégées d'une part et extraites de leur site d'autre part.

On désigne alors par : ζ_p et ζ_d , les fonctions de partition canoniques respectives des états piégés et non piégés. Nous pouvons écrire la fonction de partition totale ζ_t de notre système constitué par ces deux états: $\zeta_t = \zeta_p \cdot \zeta_d$. Il est alors possible de calculer le rapport des probabilités entre ces deux états, après avoir désigné par f_p et f_d les probabilités de chacun d'eux. En utilisant l'énergie libre qui s'écrit : $F = -k \ln(\zeta)$ nous trouvons:

$$\frac{f_d}{f_p} = \frac{\zeta_d}{\zeta_p} = \exp\left[-\frac{(F_d - F_p)}{kT}\right]$$

Dans ce modèle, le système évolue à pression constante. On est ainsi amené à définir une enthalpie libre de dissociation du couple porteur de charge site, reliée à un rapport des fréquences décrivant la probabilité d'existence du système entre chacun des deux états :

$$\frac{f_d}{f_p} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ex}}{kT}\right)$$

Dans cette expression, ΔG_{ex} est l'enthalpie libre de dépiégeage. Elle représente le travail nécessaire pour réaliser cet événement. Nous pouvons alors envisager les termes enthalpique et entropique qui lui correspondent. Le terme enthalpique ΔE_{ex} est l'énergie associée à la pseudo-réaction de dissociation du couple porteur de charge-site. ΔS_{ex} le terme entropique, représente les variations de la géométrie du système dans lequel évolue le porteur de charge.

Nous pouvons écrire :

$$\Delta G_{ex} = \Delta E_{ex} - T \Delta S_{ex}$$

Sachant que le temps de relaxation est inversement proportionnel à la probabilité de présence

dans un état, il s'écrit sous la forme :

$$\tau_d = \tau_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_{ex}}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right)$$

En posant :

$$\tau_0 = \tau_0^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_{ex}}{k}\right)$$

Nous obtenons finalement :

$$\tau_d = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann,

T la température absolue,

τ_0 est un facteur préexponentiel inversement proportionnel à la fréquence d'oscillation propre au porteur de charges piégé. En effet, chaque oscillation dans son puits amène ce porteur dans la position la plus favorable pour qu'un saut puisse s'accomplir.

Cette fréquence représente donc le nombre de fois par seconde où le saut peut se produire si on ne tient compte que du mouvement oscillatoire. C'est l'un des événements indépendants qui participe à la création d'un saut. Sa valeur peut être obtenue par un calcul de thermodynamique statistique, qui tient compte de la masse du porteur de charges et de l'environnement créé par le site.

Dans les systèmes ordonnés, tels que les milieux cristallins, la structure accueillant les porteurs de charge est périodique et rigide. τ_0 peut être considéré comme constant aux variations géométriques près. Les sites sont analogues à une distribution de polyèdres dans lesquels sont piégés les porteurs de charge. Sous l'effet de l'agitation thermique la surface de chacune des faces se modifie. Occasionnellement une des faces peut devenir suffisamment grande pour que le porteur de charge en perpétuelle agitation dans son site, le quitte. De la même manière un site vide peut accueillir un porteur de charge au travers de l'une de ces faces. On peut alors calculer une valeur de la section efficace de cette surface qui permet le passage du porteur de charge. Dans tous les cas, nous voyons que le temps de relaxation nécessaire pour le déplacement d'un porteur de charge d'un site à un autre dépend :

- de la nature des atomes créant le site, c'est à dire la barrière de potentiel ΔE_{ex}
- de leur géométrie, c'est à dire l'espace disponible permettant au porteur de charge d'osciller avec la fréquence τ_0^{-1} .

Dans le cas des argiles, les dipôles mis en jeu dans le phénomène de polarisation sont constitués par les cations compensateurs d'une part, et par le réseau d'atomes d'oxygène environnant, d'autre part. Dans la mesure où les feuillets sont rigides, seuls les cations compensateurs peuvent se déplacer. Les mouvements des cations sont possibles seulement lorsque l'énergie d'extraction du site où se trouvent les cations compensateurs est atteinte. Ainsi l'étude de la polarisation dans les argiles constitue un moyen d'évaluer l'interaction des cations compensateurs avec le réseau. On appelle alors :

n_0 : le nombre de cations par unité de volume dans la structure de l'échantillon à l'état d'équilibre.

n : le nombre d'entre eux qui se trouvent excités dans un état d'énergie dont la valeur est augmentée de ΔE_{ex} par rapport à celle de l'état d'équilibre à une température T donnée.

La loi de distribution de Maxwell Boltzmann permet de calculer le rapport de n à n_0 , quand la température T est suffisamment élevée, ce qui est toujours le cas, dans le cadre de nos expérimentations :

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann : $k = 8,614 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

Ces n particules, susceptibles de s'extraire du puits de potentiel qui caractérise leur position d'équilibre à un instant donné, participent habituellement à tous les phénomènes de diffusion dans les solides. En effet, l'énergie fournie aux porteurs de charges par la différence de potentiel électrique imposée aux bornes de l'échantillon, est en général beaucoup plus faible que celle apportée par l'agitation thermique, due au thermostat qui maintient la température de l'échantillon et, dans tous les cas, complètement négligeable devant ΔE_{ex} . Cette modélisation aboutit donc à exprimer le temps de relaxation des cations, sous la forme suivante :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right)$$

Dans la réalité, les échantillons observés ne se comportent pas comme des systèmes idéaux et un seul « *temps de relaxation* » ne peut suffire à rendre compte du comportement diélectrique ne serait ce que d'un seul type de site. En effet l'agitation thermique, qui ne cesse de modifier les longueurs des liaisons entre atomes dans le solide, provoque de perpétuelles déformations des puits de potentiel auxquels nous nous sommes référés pour décrire le mécanisme élémentaire de saut. Il en résulte d'incessantes variations de la hauteur de la barrière de potentiel ΔE_{ex} qui détermine la valeur du « *temps de relaxation* » τ .

Au cours de cette première approche de la polarisation, nous avons vu que ce phénomène caractérise l'influence des matériaux diélectriques sur la charge d'un condensateur, quand ils sont placés entre ses armatures. Les premières lois fondamentales, que nous avons examinées, rendent compte des évolutions observées, quand on étudie expérimentalement les propriétés de cette grandeur en fonction :

- du champ électrique appliqué,
- de la pulsation de ce champ, suivant la loi de Debye,
- de la température à laquelle est soumis l'échantillon.

Nous avons montré que ce comportement dépend essentiellement des « *temps de relaxation* » qui caractérisent l'échantillon. Les méthodes, que nous avons mises en œuvre dans ce travail, nous ont permis d'abord de déterminer ces « *temps de relaxation* » des dipôles qui peuvent être détectés dans les matériaux étudiés. Les lois que nous avons décrites laissent clairement envisager qu'il existe deux types de démarches pour parvenir à ce but :

- Soit on étudie le comportement des échantillons, maintenus à une température constante, tandis que la fréquence du champ imposé varie de 10^{-2} à 10^7 Hz. Il s'agit alors de la spectroscopie d'impédance complexe ou SIC.
- Soit on mesure le courant de dépolariation qui apparaît, quand on réchauffe un échantillon préalablement polarisé et refroidi. Dans ce cas on observe le *Thermally Stimulated Depolarization Current* ou TSDC.

Pour notre étude, nous avons choisi de travailler en SIC.

3 Séquence d'hydratation : gonflement et mobilité des cations

3.1 Application de la thermoporométrie à l'étude du gonflement mésoscopique

Il s'agit de déterminer la distribution de porosité en fonction de l'humidité relative et de localiser les molécules d'eau qui entrent dans la structure multi-échelle de l'argile au fur et à mesure de l'hydratation. Cette technique n'a, à notre connaissance, jamais été utilisée sur des argiles. Avant d'exploiter les résultats, il est donc nécessaire de vérifier que la technique expérimentale et l'interprétation sont valides pour les montmorillonites, qui sont des matériaux gonflants, contenant des cations compensateurs dans la structure.

3.1.1 Validation et application de la méthode aux smectites

Le protocole expérimental que nous avons suivi pour réaliser les expériences de thermoporométrie est le suivant : (i) un rapide refroidissement de l'échantillon à -80°C par l'azote liquide et une stabilisation à cette température pendant 10 min, (ii) un chauffage jusqu'à 0°C avec une montée en température de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (iii) un refroidissement à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à -80°C et enfin (iv) un chauffage à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 5°C . La première étape permet de stabiliser l'échantillon à une température proche de -80°C et les trois autres d'obtenir un cycle de fusion-solidification-fusion. Au cours des deux étapes de fusion (ii) et (iv), l'eau, présente sous forme de glace, fond au fur et à mesure de la montée de température, en fonction de la taille des cristaux, elle-même fonction de la taille de pores dans lesquels ces derniers se sont formés. Pour la solidification (iii), c'est le processus inverse qui se produit et l'eau liquide va geler avec la descente en température. La taille de pores dans laquelle elle se trouve influencera la température de solidification ou de fusion.

Pendant l'expérience, un flux de gaz d'hélium est maintenu à débit constant (environ $10\text{mL}/\text{min}$) pour obtenir une homogénéisation de la température à l'intérieur du calorimètre et augmenter la conductivité thermique.

Les échantillons étudiés sont des argiles échangées homoioniques ou l'argile purifiée mixte, équilibrées avec des solutions salines pour fixer l'humidité relative (comprise entre 11 et 97%) (Tableau 3.1.).

Sel utilisé pour les solutions salines	Humidité relative obtenue à 25°C
LiCl	11%
MgCl ₂	33%
Mg(NO ₃) ₂	54%
NaCl	75%
BaCl ₂	90%
K ₂ SO ₄	97%

Tableau 3.1. Humidités relatives obtenues avec différentes solutions salines à 25°C

Les expériences à humidité relative contrôlée sont toutes réalisées sur des échantillons en poudre. Le contrôle de l'humidité relative est assuré par pesées successives et notamment entre le moment de la sortie de l'étuve et le moment de l'expérience. Les échantillons saturés sont obtenus en plaçant les échantillons à 97% HR et auxquels on a rajouté de l'eau jusqu'à remplissage du creuset.

Pour valider les résultats de thermoporométrie, il faut vérifier que le processus de changement de phase de l'eau contenue dans les argiles ne modifie pas la structure de l'argile, et qu'il n'y a pas de mouvement d'eau au cours de la transformation, comme dans le cas de certains polymères (Hay et Laity, 2000). En outre, à cause de la présence des cations compensateurs, il faut s'assurer que seule la taille de pore influence la température de transition de phase (Alba-Simionescu *et al.*, 2006).

A cette fin, le protocole expérimental comporte un cycle de fusion-solidification-fusion. Nous avons réalisé les expériences de validation avec l'argile homoionique sodique sous forme de poudre et dans des conditions où l'argile est saturée. C'est le cas le plus favorable pour observer une modification de la porosité ou un déplacement de l'eau (Hay and Laity, 2000 ; Schreiber *et al.*, 2001 ; Yamamoto *et al.*, 2005).

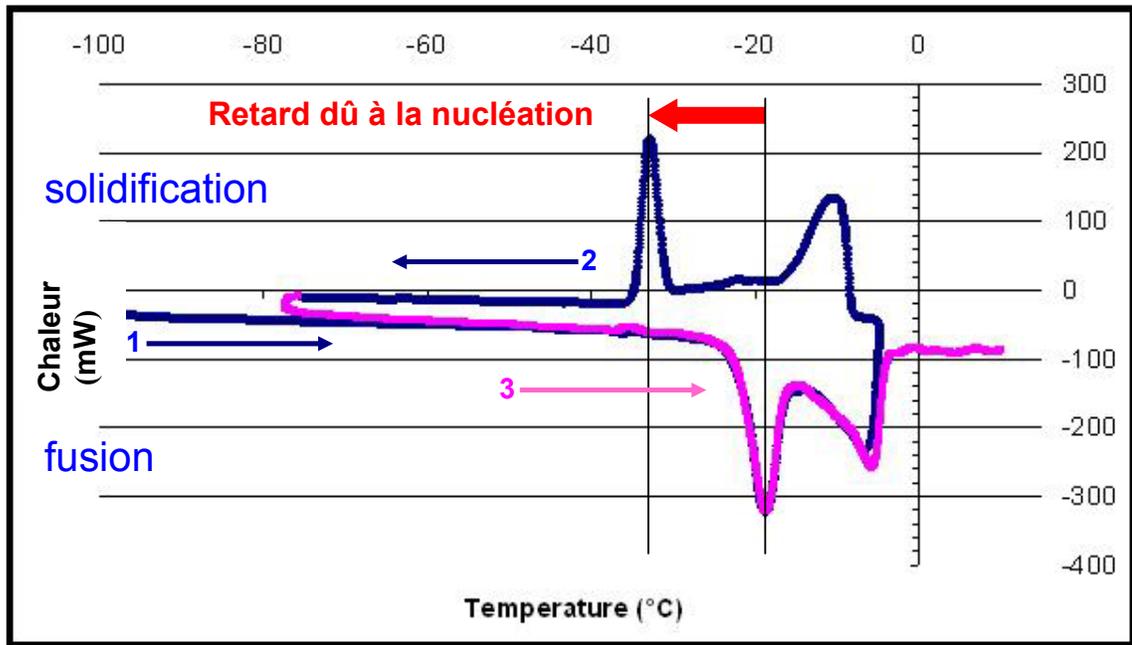


Figure 3.1. Résultats bruts pour la montmorillonite homoionique sodique saturée en eau

Sur la Figure 3.1. , on peut suivre le cycle de l'expérience : 1- correspond à la première fusion de -100°C à -5°C, 2- la solidification de -5°C à -80°C et 3- à la seconde fusion de -80°C à 10°C. On observe que les courbes de fusion correspondent exactement. Le décalage entre les courbes de fusion et celle de solidification est dû à un retard à la nucléation. Ce décalage est pris en compte dans les équations de Brun *et al.* (1977), qui permettent d'obtenir les tailles de pores : le calcul montre que l'on obtient effectivement les mêmes tailles de pores en solidification et en fusion. C'est un des critères qui nous permet de nous assurer que la porosité est totalement remplie : si la porosité n'est pas remplie, les différences entre les deux mécanismes de fusion et de solidification de l'eau impliquent des différences de tailles de pores. Par ailleurs, les deux courbes de fusion étant totalement identiques, on peut affirmer qu'il n'y a pas de modification irréversible des mésopores et que toute l'eau reste dans la porosité et ne migre pas. Cette information est capitale pour pouvoir utiliser la technique sur un matériau gonflant.

Une deuxième vérification porte sur l'influence du mode d'hydratation sur la répartition de la porosité. Deux techniques sont possibles : soit on hydrate l'argile dans une atmosphère dont l'humidité relative est imposée par des solutions salines, soit on hydrate

l'argile directement avec de l'eau liquide et on laisse ensuite cette argile imbibée d'eau s'équilibrer.

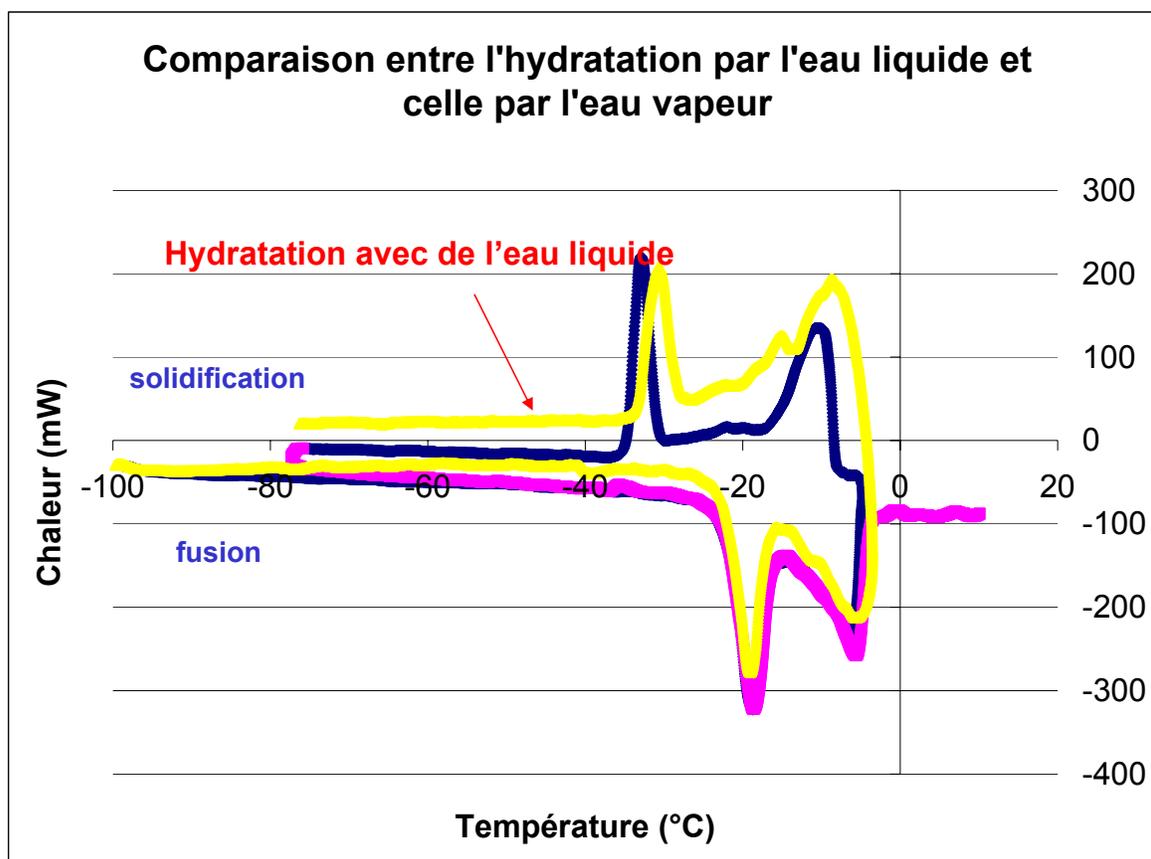


Figure 3.2. Comparaison entre les deux modes d'hydratation des argiles (eau liquide ou eau vapeur)

Sur la Figure 3.2., nous avons tracé sur le même graphique les deux courbes représentant l'échantillon dont l'hydratation a été réalisée avec de l'eau liquide directement et celui dont l'hydratation a été réalisée en phase vapeur auquel on a rajouté de l'eau. Les deux échantillons contiennent à peu près à la même quantité d'eau (mesurée par pesée). Les deux courbes obtenues pour les deux modes d'hydratation sont proches (Figure 3.2.), voire même se recouvrent pour les courbes de fusion. Par contre, les courbes de solidification sont légèrement différentes. On en conclut tout d'abord que les courbes de solidification sont plus sensibles et vont nous permettre de faire des observations plus précises que les courbes de fusion. Nous choisirons donc de présenter dans la suite du manuscrit les courbes de solidification (en mentionnant cependant le cas échéant si les résultats obtenus par les courbes de fusion sont différents des courbes de solidification). Les tailles de pores obtenues avec les courbes de fusion et de solidification sont proches, ce qui signifie que les pores identifiés sont

bien saturés en eau. L'influence du mode d'hydratation n'est donc pas très forte sur la structuration de l'argile, au niveau mésoscopique en tout cas : l'hydratation avec la vapeur d'eau ou l'eau liquide donne les mêmes tailles de pores mésoscopiques. Ce résultat nous permet donc de choisir le mode d'hydratation qui nous semble le plus pratique pour fixer les humidités relatives : en l'occurrence, l'hydratation par la vapeur d'eau.

La structure des minéraux argileux que nous étudions comporte des cations compensateurs qui peuvent influencer la structuration des molécules d'eau et donc la température de solidification-fusion. En effet, plus les molécules d'eau sont structurées, plus la température de fusion ou de solidification diminue (Alba-Simionescu *et al.*, 2006). Ce résultat permet d'affirmer que si l'eau est structurée par les cations compensateurs, en plus de l'influence de la taille de porosité, alors on obtiendra des températures de transition de phase et des tailles de pores inférieures à celles prévues par les isothermes d'adsorption. Nous avons donc réalisé en parallèle les isothermes d'adsorption à l'azote des différents échantillons et nous comparerons les tailles de pores déterminées par les deux méthodes. Pour la réalisation des isothermes, nous avons choisi de préparer l'échantillon pour l'état sec à 150°C sous vide (cf Sauzéat *et al.*, 2001 pour l'argile brute) pendant 12 heures. Les expériences d'isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisées sur un appareil ASAP 2010, dans les conditions standards. Toutefois, pour comparer les résultats de thermoporométrie et des isothermes d'adsorption d'azote traité par la méthode BJH (cf partie 2), il faut s'assurer que les mêmes hypothèses sont utilisées. Pour notre étude, nous avons choisi de considérer dans les deux cas des porosités de type cylindrique. Les mécanismes prévus pour les deux techniques sont très similaires. En outre, comme nous le verrons plus loin, on arrive à une correspondance entre les rayons de pores déterminées par thermoporométrie pour 54% et ceux obtenus par BJH, pour Na et pour Li (Beurroies *et al.*, 2004). Ce résultat permet donc de valider les tailles de pores obtenues par thermoporométrie.

3.1.2 Hydratation simultanée de l'espace interfoliaire et de la porosité mésoscopique : mise en évidence du gonflement mésoscopique

Pour le sodium :

Les résultats de la thermoporométrie sur une montmorillonite homoionique (Na) à différentes humidités relatives permettent de montrer

- (1) qu'il y a une augmentation de la taille de pores en fonction de l'humidité relative dans les mésopores. Cette augmentation est attribuée au gonflement osmotique,
- (2) en comparant les résultats de tailles de pores avec les espacements interfoliaires obtenus en DRX, qu'il y a un gonflement simultané aux échelles mésoscopique et microscopique. Les mésopores commencent à gonfler avant que les espaces interfoliaires ne soient hydratés avec deux couches d'eau,
- (3) enfin de proposer une nouvelle séquence d'hydratation pour Na.

Les résultats sont présentés dans un article soumis à *Applied Clay Science*

**A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-
montmorillonite**

Fabrice SALLES^a, Isabelle BEURROIES^b, Olivier BILDSTEIN^{a3}, Michel JULLIEN^a, Joël RAYNAL^a, Renaud DENOYEL^b and Henri VAN DAMME^c

^a Laboratoire de modélisation des transferts dans l'environnement, CEA Cadarache, Bât 307
13108 St Paul les Durance, FRANCE

^b MADIREL, CNRS-Université de Provence, Centre de St Jérôme, 13397 Marseille Cédex 20,
FRANCE

^c ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

³ Corresponding author : Tel : +33 4 42 25 37 24, Fax : +33 4 42 25 62 72
Email address : olivier.bildstein@cea.fr (O. Bildstein)

Abstract:

Thermoporometry, a calorimetric technique, has been applied on solid montmorillonite samples at variable relative humidity (*RH*) and brings novel information on the swelling mechanism of Na-montmorillonite. Some mesopores are already filled with water in conditions where the interlamellar space is only occupied by one layer of water molecules. It was also shown that inter-particles osmotic swelling in the mesoporous range begins at a lower *RH* than in the interlamellar space (54% and 80%, respectively) and presents a large range of expansion (from 2.25 nm to 4.00 nm in the investigated *RH* domain). This inter-particles swelling plays therefore a dominant role in the overall swelling process in a broad range of *RH* values. Combining thermoporometry with XRD results, the results were integrated in a complete hydration sequence.

KEY WORDS: Clays, Montmorillonites, Hydration, Osmotic Swelling, Thermoporometry, Hydration Mechanism

1. Introduction:

Solids with both high surface area and high adsorption capacities for water and ions participate in a wide range of industrial processes and applications, such as paints, chemical or liquid barrier, ceramics, catalysis... In the case of engineering barrier systems for nuclear waste repository, swelling clays are commonly envisaged. The role of clay is to (1) limit water fluxes towards waste package, (2) reduce technological gaps as a result of swelling, and (3) slow down the migration of radionuclides into the surrounding porous media (e.g. Madsen, 1998; Push *et al.*, 1999, 2003).

A multi-scale view is necessary to give a comprehensive description of the hydration process of swelling clays (Jullien *et al.*, 2005, Van Damme, 1995; Tessier, 1984), starting

from a dry clay sample. In the simplest scheme, three different structural units and length scales can be defined (Jullien *et al.*, 2005; Bihannic, 2001; Guggenheim *et al.*, 1995). On the upper level there is the macroscopic scale of the sample, which is most of the time an aggregate of grains. On the lowest level, there is the microscopic scale of the individual lamellae and their exchangeable cations. In between, there is a mesoscopic scale associated with the fabric of ordered lamellae stacks (the “particles”, sometimes called “quasi-crystals” (Aylmore and Quirk, 1971)). A combination of lamellae and cations with the same orientation forms a particle and a group of particles forms an aggregate. In a more realistic scheme, some overlap between these various structural units and length scales has to be introduced in order to account for the mechanical stability of the sample. The ultimate stage in this trend towards more structural continuity is an incompletely fragmented aggregate model with the same scaling laws applying from nano- to macroscale, throughout (Van Damme, 1995).

This hierarchical structural scheme in terms of solid units has its counterpart in terms of voids. In a simple three-level scheme, the following classes of voids may be defined, in agreement with the IUPAC nomenclature (Sing *et al.*, 1985) (see the figure 1): micropores, corresponding to the interlamellar voids with spacing < 2 nm; mesopores, corresponding to the interparticular voids, in the range 2-50 nm; and macropores, corresponding to the interaggregate voids > 50 nm. The interlamellar space may be considered as an intra-particular porosity.

These different porosities and structural units play an important role in the hydration process (Berend *et al.*, 1995; Bihannic, 1998; Cases *et al.*, 1992; Hendricks *et al.*, 1940; Mooney *et al.*, 1952; Norrish and Quirk, 1954; Skipper *et al.*, 1995; Van Olphen, 1977). The following hydration sequence with increasing relative humidity (*RH*) is generally proposed in the literature, as summarized in figure 2. The first step, for very low *RH*, typically below 10 %, is the hydration of the “external” surfaces (the particles surfaces) with one layer of water

molecules (Barshad, 1955, 1960; Berend *et al.*, 1995; Keren and Shainberg, 1975). Then, for RH higher than 10 %, water enters in the interlayer space and hydrates both the cations and the “internal” surfaces (the oxygen atom layers forming the walls of the interlamellar space) with a discrete number (1, 2 or 3) layers of water molecules (Berend, 1991; Berend *et al.*, 1995; Ben Brahim *et al.*, 1985; Calvet, 1972; Barshad, 1960; Sato *et al.*, 1992; Norrish, 1954; Delville, 1991, Mamy, 1968). In parallel with the hydration of the interlamellar space, a stepwise increase of the interlamellar spacing is observed. This is the so-called crystalline swelling. The crystalline swelling corresponds to interlamellar distances going from 0, for a water-free collapsed interlamellar space, to 0.9-1.0 nm, for three layers of water. These distances correspond to repeat distances measured by X-Ray Diffraction (XRD) experiments between $d_{001} \cong 1$ nm and $d_{001} \cong 1.9-2.0$ nm. Crystalline swelling is due to water molecules gradually shielding the attractive interaction between cations and internal surfaces as RH increases. It proceeds until the cations have completed their hydration shell. It is usually assumed that, as long as the interlamellar spacing is ≤ 1 nm, crystalline swelling is the dominant contribution to the overall macroscopic swelling.

Increasing further the RH beyond the point where crystalline swelling is completed is thought to lead to two concomitant phenomena: capillary condensation in the inter-particles mesopores and, in parallel, the onset of a second swelling regime, the so-called osmotic swelling, in the interlamellar space (Norrish, 1954; Hofman *et al.*, 1954; Van Damme, 2002). Osmotic swelling is an entropic phenomenon occurring as a result of the difference in the ion concentration between the interlamellar space and the mesopores (Israelachvili, 1992; Van Damme, 2002; Delville, 2002). *A priori*, nothing prevents osmotic swelling to occur also in the inter-particles mesopores. Provided they are water-saturated, the local ion concentration is, in principle, larger in small mesopores than in large mesopores, due to the larger area/volume ratio of the former. Similarly to what happens in the interlamellar space, this concentration

difference should lead to a hierarchical osmotic swelling process, extending towards larger pores as the water chemical activity (or RH) increases (Van Damme, 1995).

Detecting osmotic swelling in the inter-particles void space and quantifying its contribution to the overall swelling is not an easy task. There is only one situation where inter-particles osmotic swelling is clear (if not trivial), that is in diluted colloidal suspensions (Norrish, 1954; Hofman *et al.*, 1954). In this regime of extreme swelling, most cation-exchanged smectites form ordered particles of a few lamellae, often called “tactoids” when they are extensively swollen (Langmuir, 1938). The number of lamellae in a particle depends on the charge, the radius and the hydration shell of the cations (Kjellander *et al.*, 1988; Sposito, 1992). Letting the system swell further leaves the particles basically unchanged. All the additional water goes into the space between these irreducible particles. Thus, the swelling in this dilute regime is totally osmotic *and* inter-particle.

The situation is much less clear in solid clay samples. Small angle X-ray scattering data in parallel with water adsorption isotherms show that changes in the mesoporosity structure do occur at the aggregate level (Bihannic, 1998; Bihannic *et al.*, 2001), but it was not possible so far, with these techniques (or with neutron scattering), to separate the osmotic swelling occurring in the mesopores from that occurring in the interlayer space. In addition, it is also difficult to determine the RH for which osmotic swelling becomes the major swelling mechanism (Ferrage, 2004; Devineau *et al.*, 2006; Berend *et al.*, 1995). The purpose of the present paper is to explore the changes occurring during osmotic swelling using a technique well suited for detecting and quantifying dimensional changes specifically in the mesoporous domain, at high relative humidity. We choose thermoporometry which is essentially a mesopore characterization technique based on the shift of liquid-solid and solid-liquid phase transition temperatures, with respect to bulk transition temperatures, when a fluid is confined in a pore (Brun *et al.*, 1977). Several liquids can be used for that purpose, but water and

benzene are the most current experimental liquid probes (Alba-Simionescu *et al.*, 2006). For smectite clays, water is the most appropriate liquid probe because of the strong wetting properties of the clay surfaces and cations. By using this technique, we intend to determine the *RH* at which inter-particles osmotic swelling is starting and to determine its contribution as a function of *RH* in the high *RH* regime ($> 50\%$).

2. Materials and Methods

Purification and ion exchange. We used purified and homoionic (Na and Ca) montmorillonites obtained from MX 80 bentonite. The most important clay material in MX 80 bentonite is a mixed Na/Ca montmorillonite with a predominant presence of Na. It contains also associated minerals such as quartz, K-feldspars, carbonates, and micas (Sauzéat *et al.*, 2001). The bentonite was purified by sedimentation of the coarser particles from a suspension (~ 100 g/L) in order to isolate the mineral phase with a grain size smaller than 20 μm . A pure bi-ionic montmorillonite with traces of quartz was obtained in this way. Homoionic samples were prepared by cation exchange with relevant solutions: six 4 hours contact periods, followed by several washings with distilled water and centrifugations (3500 rpm, 2800g) to remove excess ions. A 0.2M NaCl solution was used to obtain Na-montmorillonite (noted Na-MX in the following).

Sample equilibration. Experiments were performed with saturated samples and with samples equilibrated for one month at different *RH* ($11\% < RH < 97\%$).

The saturated samples ($RH > 97\%$) were prepared from homoionic montmorillonite powder and enough water to form a paste. Two modes of hydration are evaluated to obtain clay pastes: hydration with liquid water and hydration with vapour adsorption.

The other samples were obtained by equilibrating the clay with saturated saline solutions at 25°C in closed containers: LiCl for $RH=11\%$, MgCl_2 for $RH=33\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ for

$RH=54\%$, NaCl for $RH= 75\%$, $BaCl_2$ for $RH= 90\%$ and K_2SO_4 for $RH = 97\%$. In the adsorption mode, the sample was introduced in the form of dry powder. In the desorption mode, the sample was first fully hydrated and introduced in the form of paste. Equilibration was monitored by weighing samples until constant weight during two successive measurements at intervals of 2 days. In general, one month was enough to reach equilibrium. After equilibration, the samples were placed in aluminium crucibles and the crucibles sealed and weighed.

Thermoporometry. The measurements were performed with a model 92 SETARAM differential scanning calorimeter (DSC). Before the experiments, all the samples were weighed in order to verify that the weight did not change since the time the crucibles were sealed. The samples were subjected to freezing and melting conditions for the confined fluid by using the following experimental procedure: (i) fast cooling of the sample down to 180 K by using liquid nitrogen; (ii) heating at 2 K/min up to 273 K in order to study melting of the ice; (iii) cooling at -2 K/min down to 180 K in order to study solidification; (iv) heating again at 2 K/min up to 300 K in order to study complete melting of both the confined ice and the bulk ice. A helium gas flow of 10 mL/min was maintained during the experiments to homogenise the temperature inside the calorimeter and to increase thermal conductivity.

The DSC apparatus delivers both the temperature at which the phase change occurs and the heat released by this phase transition. In order to determine a pore size distribution, both the pore size and the pore volume are needed, for each family of pores. The volume of liquid present in each family of pores is determined from the heat involved in the phase transition. An empirical equation is used to calculate the pore size, R_p , from the temperature shift for solidification or melting (Brun *et al.*, 1977; Beurroies *et al.*, 2004; Denoyel *et al.*, 2004; Yamamoto *et al.*, 2005):

$$R_p = A + \frac{B}{\Delta T}$$

Eq. 1

where A and B are empiric parameters and R_p is expressed in nm. ΔT is the difference of melting or solidification temperature between the free or bulk liquid and the liquid confined in the porous structure. These parameters are obtained by fitting Eq. 1 with the results from vapour adsorption isotherms on reference materials (Brun *et al.*, 1977), assuming a given pore shape. For water, and in the hypothesis of cylindrical pores, the parameters are A= -64.67 and B= 0.57 for freezing and A= -32.33 and B= 0.68 for melting.

To obtain interpretable experimental temperature and heat of the phase transition, complete saturation of the pore is necessary: the solidification of liquid can not occur with partial saturation of pore fluid (Beurroies *et al.*, 2004; Brun *et al.*, 1977). Therefore thermoporometry experiments are generally performed with samples completely saturated by liquid fluids.

In the case where samples are not completely saturated, we have to check that the studied pores saturation is really complete (indispensable condition to have the right to use the precedent relation) (cf figure 8) by evaluating the pore size distribution by these two modes to check although the samples are not totally saturated.

3. Results

A selection of solidification and melting curves are represented in figures 3, 4 and 5 for various *RH* or saturation modes (vapour or liquid). As described in the previous section, our basic experimental procedure involves a *melting-solidification-melting* cycle after the

initial deep freeze. Each experiment produces two curves for melting and one for solidification. The comparison between the two melting curves is used to detect any possible evolution of the sample structure during the cycle. As can be observed in figure 3, the two fusion curves are virtually superposed. This was systematically observed in our experiments. Hence, there is no detectable evolution during the cycle, as opposed to what was observed with other materials after successive freezing treatments (Yamamoto *et al.*, 2005; Hay and Laity, 2000). For the sake of clarity, we will only represent only one melting curve for all the other experiments.

The comparison between the two saturation modes for the completely saturated samples shows that the melting curves are identical (figure 4) (there is a small difference in the solidification curves). Hence, the saturation mode does not seem to be an important parameter for the study of pore size distribution.

The pore size distributions (PSD) obtained from the complete set of melting and freezing calorimetric curves, for *RH* going from 11 to 90% and also for saturated samples, are represented in figure 6 for solidification curves and for melting curves. Generally speaking, the PSD curves exhibit a first peak at the small size side (called primary peak) of the overall distribution and a second peak (called secondary peak) or a tail towards the large size end of the distribution. The average values of the primary and secondary peaks are summarized in Table 1 and figure 8, for solidification and for melting. The primary peak is always in the mesoporous size range. Like for the saturated samples, the equilibration mode (*i.e.* starting from a paste or from a powder) does not make a significant difference.

A first important result is that there is already a calorimetric signal at a relative humidity as low as 54%. There is no signal at *RH* = 11% and for *RH*= 33%, the signal is difficult to exploit. The sensitivity of the calorimeter seems not to be enough to detect the heat

involved in the phase transition for such a low quantity of water. We can conclude that mesopores are already full of liquid at a relative humidity as low as 54%.

Another important result is the evolution of the pore size corresponding to the primary peak of the distribution curves. As summarized in figure 7, the size of the primary mesopore filled with water and calculated from the solidification curves, *increases* only from 2nm to 2.25nm, when *RH* is increased from 54% to 90%. The size of the secondary mesopore is increasing at *RH* higher than 54%, up to values close to 4 nm (cf figure 7).

Desorption and adsorption of water gives slightly different pore sizes (Figure 9): the primary pore filled up with water is smaller for samples prepared in the adsorption mode than for samples prepared in the desorption mode. It is the inverse trend for the bigger pores, but a smaller volume of water is involved in these secondary peaks. We can therefore conclude that the hydration in mesopores is reversible. This would also mean that the hysteresis in the water adsorption isotherms curves is a consequence of modifications at the microscopic scale: for instance a rearrangement of the layers.

4. Discussion

There are two points that we wish to make clear before discussing our results. The first is the accuracy of the pore size values obtained by thermoporometry. The second is the consequence of choosing arbitrarily a cylindrical pore shape, in order to compare with values of nitrogen adsorption isotherms using generally cylindrical pore shape for clay mesopores. As far as accuracy is concerned, it should be kept in mind that equation Eq.1 is an approximate relationship. The theoretical relationship between pore size and freezing temperature is a thermodynamic equation analogous to the equation of Kelvin (Brun *et al.*, 1977; Denoyel and Pellenq, 2002; Homshaw, 1981):

$$\frac{1}{(Rp-t)} = -\frac{1}{2\gamma_{sl}} \int_{T_0}^T \Delta S_f \frac{dT}{v} \quad \text{Eq. 2}$$

where R_p is the pore radius, γ_{sl} is the solid-liquid (ice-water) surface tension, ΔS_f the melting entropy, v the molar volume of the adsorbate, t the thickness of the bound layer which does not freeze, T_0 the bulk melting temperature and T the pore fluid temperature. In this equation, the value of surface energy of solid-liquid surface and the variation of the melting entropy as a function of temperature are difficult to obtain experimentally. It is also assumed that there is only one type of ice forming, which is also difficult to verify. In addition, the thickness of the water layer which does not freeze cannot be determined accurately in each sample. In spite of these limitations, previous calibration studies on reference solids have shown that the pore sizes obtained are in good agreement with structural data, with an estimated accuracy of the order of 0.03 nm (Yamamoto *et al.*, 2005).

As far as the choice of pore shape is concerned, it is clear that no physical reality should be attached to this choice. The void space between laterally and rotationally disordered particles of flexible lamellae is not expected to exhibit any simple geometrical shape. Hence, the pore sizes should be considered as equivalent radii. However, it is interesting to note that the pore size that we determined from a nitrogen adsorption isotherm on a dry Na-MX sample, assuming a cylindrical pore shape (2.5 nm) is in qualitative agreement with the values obtained by thermoporometry. This demonstrates at least some self-consistency.

With the previous points established, we may now turn to the discussion of the results. Two important observations can be pointed out:

- (i) Firstly, we have determined only one pore size for clay powder (around 2.5nm), for low RH (<54%). This pore family then splits into two parts: one with a pore size remaining at the value around 2.5nm and the other increasing up 4nm.

- (ii) Secondly, no free water, *i.e.* freezing close to 0°C, is observable for $RH < 90\%$. A peak close to the low temperature (around -4°C), attributed to free water, appears only starting at 90%RH. Although this free water can not be localized precisely (meso or macropores), thermoporometry allows to distinguish free water and from bound water.

The main purpose of our work was to detect the onset of osmotic swelling in the mesoporous inter-particles void space and to estimate, at least semi-quantitatively, its contribution as compared to crystalline and osmotic swelling in the interlamellar space. The PSD reported in figure 6 and Table 1 give a direct answer to the first part of this problem. If we take into account the value for 33%RH (2.25nm), no increase is observed until 54%. The mesopores starts to increase around 54%RH. At this RH the pore size corresponding to the primary peak in solidification is 2.25 nm. Between 54 and 90% RH, the pore size of the primary peak increases from 2.25 to 2.65 nm and the secondary peak up to 3.87 nm (in solidification). To our best knowledge, no other experimental evidence for osmotic swelling outside in the inter-particles space was reported before this (Norrish and Quirk, 1954; Michot *et al.*, 2002; Bihannic *et al.*, 2001).

In order to compare swelling in the inter-particles void space with the swelling of the interlamellar space, the data from thermoporometry have to be compared with the interlamellar spacings obtained from X-ray diffraction. We used the data obtained by Ferrage *et al.* (2005) on the same clay samples (Table 2 and figure 10). The interlamellar spacing size increases from 0 to 0.6 nm, which corresponds to a d_{001} value increasing from 0.996 nm to ≈ 1.55 nm, when RH increases from 0 to 80%. At this point, the interlamellar space is filled with only two layers of water molecules on the average (0.6 nm). This is still in the crystalline swelling domain. Hence, it may be concluded that osmotic swelling in the interlamellar space

of the montmorillonite samples studied in this work does not start at RH lower than 80%, i.e. at a RH significantly higher than that at which mesoscopic osmotic swelling starts.

At this stage, we can propose a complete hydration sequence for the Na-MX clay (figure 11). The first step is the hydration of the external surfaces of the particles by one layer of water molecules. Then water enters in the interlamellar space and covers the interlamellar surface and the cation with one layer of water molecules, until a d_{001} distance of 12-13Å is reached. Simultaneously, water also fills the mesopores up to $RH = 33\%$. In the next step of the hydration, for RH between 40% and 80%, water causes osmotic swelling in the mesoporosity only. At still higher RH , water enters further into the interlamellar space, first covering the surfaces and/or cations with a second layer of water and at still higher RH , producing interlamellar osmotic swelling, concomitantly with the osmotic swelling in the mesopores.

5. Conclusions:

Thermoporometry, a calorimetric technique, has been applied on solid montmorillonite samples at variable RH and has been shown to bring novel information on the swelling mechanism of Na-montmorillonite. It brings two new key points for the hydration sequence of smectite clays. A first important result is that some mesopores are already saturated at a relative humidity as low as 54% RH , in conditions where the interlamellar space is occupied by one layer only of water molecules. Combining thermoporometry with XRD results, it was shown that inter-particles osmotic swelling in the mesoporous range begins at a lower RH than in the interlamellar space (54% and 80%, respectively) and present a large range of expansion (from 2.25 nm to 4.00 nm for studied RH). Hence, inter-particles osmotic swelling plays a dominant role in the global swelling process and in a broad range of RH values. A complete hydration sequence could be proposed.

Finally, the present study was performed on Na-exchanged montmorillonite which was selected among other cation-exchanged forms of montmorillonite for its particularly strong and easily observable swelling character. Performing the same experiments with other cations would definitely broaden our knowledge of interlamellar and inter-particles osmotic swelling. It would also permit to link mesoscopic osmotic swelling with the hydration energy and the charge of the cations and also with the clay particle size.

References

- Alba-Simionesco C., Coasne B., Dosseh G., Dudziak G., Gubbins E., Radhakrishnan R., and Sliwiska-Bartkowiak M., 2006, Effects of confinement on Freezing and Melting, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, R15-R68
- Aylmore L.A.G., and Quirk J.P., 1971, Domains and quasicrystalline regions in clay systems, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 652-654
- Barshad I., 1955, Adsorptive ad swelling properties of clay-water systems, *Clays and Clay Technology Bulletin*, 169, 225-238
- Barshad I., 1960, Thermodynamics of water adsorption and desorption on montmorillonite, *Clay and Clay Minerals*
- Ben Brahim J., Armagan N., Besson G., and Tchoubar C., 1983, X-ray diffraction studies on the arrangement of water molecules in a smectites. I. Homogeneous two-layer Na-beidellite, *Journal of Applied Crystallography*, 16, 264-269
- Bérend I., 1991, Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieure à 0,95, Thèse Nancy
- Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L., Masion A. and Thomas F., 1995, *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 324-336
- Beurroies I., Denoyel R., Llewellyn P., Rouquerol J., 2004, A comparison between melting-solidification and capillary condensation hysteresis in mesoporous materials: application to the interpretation of thermoporométrie data, *Thermochimica Acta*, 421, 11-18
- Bihannic I., 1998, Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite, thèse de l'Université d'Orléans
- Bihannic I., Michot L.J., Lartigues B.S., Vantelon D., Labille J., Thomas F., Susini J., Salomé M., Fayard B., 2001, First visualisation of oriented mesostructures in clay gels by Synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy, *Langmuir*, 17, 4144-4147

Brun M., Lallemand A., Quinson J.F. and Eyraud C., 1977, A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporométrie, *Thermochimica Acta*, 21, 59-88

Calvet R., 1972 Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, Thèse de l'Université Paris VI

Cases J.M., Bérend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F. and Poirier J.E., 1992, Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged form, *Langmuir*, 8, 2730-2739

Delville A., 1991, Modelling the Clay-water interface, *Langmuir*, 7, 547-555

Delville A., 2002, The influence of electrostatic forces on the stability and the mechanical properties of clay suspensions, in *Chemo-Mechanical Coupling in Clays: From Nano-scale to Engineering Applications*, Di Maio, Hueckel and Loret (eds)

Denoyel R. and Pellenq R.J.M., 2002, Simple phenomenological models for phase transitions in a confined geometry. 1. Melting and Solidification in a cylindrical pore, *Langmuir*, 18, 2710-2716

Denoyel R., Llewellyn P., Beurroies I., J. Rouquerol, F. Rouquerol, L. Luciani, 2004, Comparing the basic phenomena involved in three methods of pore-size characterization: gas adsorption, liquid intrusion and thermoporométrie, Part. Part. Syst. Charact., 20, 1-10

Devineau K., Bihannic I., Michot L., Villieras F., Masrouri F., Cuisinier O., Fragneto G. and Michau N., 2006, In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite, *Applied Clay Minerals*, 31, 76-84

Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A. and Drits V.A., 2005, Investigation of smectites hydration properties by modelling experimental X-ray diffraction patterns. Part. I. Montmorillonite hydration properties, *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374

Ferrage E., 2004, Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne, Grenoble I

Fripiat J., Cases J., François M. and Letellier M., 1982, Thermodynamic and microdynamic behaviour of water in clay suspensions and gels, *Journal of Colloid and Interface Science*, 89 (2), 378-400

Fripiat J.J., Cases J.M., François M., Letellier M., Delon J.F., Rouquerol J., 1982, Comportement microdynamique et thermodynamique de l'eau dans les suspensions argileuses, Adsorption at the gas-solid and liquid solid interface, J. Rouquerol and K.S.W. Sing (Editors), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

Fripiat J.J., Letellier, M., 1984, Microdynamic behavior of water in clay gels below the freezing point, *Journal of Magnetic Resonance*, 57, 279-286

- Guggenheim S., Martin R.T., 1995, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255-256
- Hay J.N. and Laity P.R., 2000, Observations of water migration during thermoporometry studies of cellulose films, *Polymer*, 41, 6171-6180
- Hendricks S.B., Nelson R.A. and Alexander L.T., 1940, Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations, *Journal of American Chemical Society*, 62
- Hofman, Endell and Wilm, Crystalline swelling of montmorillonite, *Nature*, 173, 255, 1954
- Homshaw L.G., 1981, Differences between equilibrium phase transformation energies at liquid=solid transition temperatures in saturated porous materials, *Thermochimica Acta*, 48, 387-391
- Israelachvili J., 1992, *Intermolecular and Surfaces Forces*, Academic Press
- Jullien M., Raynal J., Kohler E and Bildstein O., 2005, Physicochemical reactivity in clay rich materials: tools for safety assessment, *Oil and Gas Science Technology*
- Kjellander R., Marcelja S. and Quirk J.P., 1988, Attractive double-layer interactions between calcium clay particles, *J. Coll. Interf. Sc.*, **126**, 194-211
- Keren R. and Shainberg I., 1975, Water vapour isotherms and heat of immersion of Na/Ca montmorillonite systems- I. Homoionic Clay, *Clays and Clay Minerals*, 23, 193-200
- Landry M.R., 2005, Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications, *Thermochimica Acta*, 433, 27-50
- Laird D.A., Shang C. and Thompson M.L., 1995, Hysteresis in Crystalline Swelling of Smectites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 240-245
- Laird D.A., 1996, Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals*, Vol 44 (4), 553-559
- Langmuir I., 1938, The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates, *J. Chem. Phys.*, 6, 873-896
- Letellier M., 1998, Freezing D₂O clay gels, *Magnetic Resonance Imaging*, 16 (5/6), 505-510
- Madsen F.T., 1998, Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal, *Clay Minerals*, 33, 109-129
- Mamy J., Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d'eau, *Annales Agronomiques*, 19, 1968

- Médout-Marère V., Bélarbi H., Thomas P., Morato F., Giuntini J.C. and Douillard J.M., 1998, Thermodynamic Analysis of the Immersion of a swelling clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 139-148
- Méring J., 1962, Gonflement, dispersion et hydratation des argiles, *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 13, 115-123
- Michot L., Villieras F., François M., Bihannic I., Pelletier M., 2002, Water organisation at the solid-aqueous solution interface, *C.R. Géoscience*, 334, 611-631
- Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A., 1954, Adsorption of water vapour by montmorillonite: II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction, *Journal of American Chemical Society*, 74, 1371-1374
- Norrish K., Quirk J.P., 1954, Crystalline swelling of montmorillonite, *Nature*, 173, 225-256
- Norrish K., 1954, The swelling of montmorillonite, *Discussion Faraday Society*, 18
- Push R., Schomburg J., 1999, Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectites clay, *Engineering Geology*, 54, 167-172
- Push R., Yong R., 2003, Water saturation and retention of hydrophilic clay buffer-microstructural aspects, *Applied Clay Science*, 23, 61-68
- Sato T., Wanatabe T. and Otsuka R., 1992, Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites, *Clays and Clay Minerals*, 40, 103-113
- Sauzéat E., Guillaume D., Neaman A., Dubessy J., François M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruck R., Barrès O., Yvon J., Villieras F., Cathelineau M., 2001, Caractérisation fine de l'argile brute MX-80: caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80, ANDRA
- Schreiber A., Ketelsen I. and Findenegg G.H., 2001, Melting and Freezing of water in ordered mesoporous silica materials, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 3, 1185-1195
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619
- Skipper N.T., Chou Chang F.R. and Sposito G., 1995, Monte Carlo Simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 285-303
- Sposito G., 1992, The diffuse-ion swarm near smectite particles suspended in 1:1 electrolyte solutions: modified Gouy-Chapman theory and quasicrystal formation, pp 127-151 in "*Clay-Water Interface and its Rheological Implications*", N. Güven et R.M. Pollastro Eds., The Clay Minerals Society, P.O. Box 4416, Boulder, Colorado 80306, USA

Tessier D., 1984 Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, thesis, University Paris 7, Paris

Van Damme H., 1995, Scale invariance and hydric behaviour of soils and clays, Comptes-rendu de l'Académie des Sciences de Paris, t.320, série IIA, 665-681

Van Damme H., 2002, L'eau et sa représentation, in Mécanique des sols non saturés par O. Coussy et J.M. Fleureau, Hermès Science Publication, Lavoisier

Van Olphen H., 1977, An introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd Edition, Wiley, New York

Vantelon D., 2001, Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites: répercussions sur les propriétés colloïdales, Ph.D. Thesis, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Yamamoto T., Endo A., Inagi Y., Ohmori T., Nakaiwa M., 2005, Evaluation of thermoporometry for characterisation of mesoporous materials, Journal of Colloid and Interface Science, 284, 614-620

List of tables:

Table 1: Evolution of pore size (in nm) as a function of relative humidity for Na-MX for solidification/freezing processes

Solidification

Relative Humidity	First Peak	Secondary Peaks
54% (in desorption)	2,25	2,34 ; 2,59 ; 2,76 ; 3-5,56
75% (in adsorption)	2,53	3,17
75% (in desorption)	2,6	2,99
90% (in desorption)	2,64	3,87

Fusion

Relative Humidity	First Peak	Other Peaks
54% (in desorption)	2,21	2,58; 3,18
75% (in adsorption)	2,48	2,77
75% (in desorption)	2,45	2,99
90% (in desorption)	2,5	3,46

Table 2 : Evolution of basal distance (d001) as a function of relative humidity (Ferrage *et al.*, 2004, 2005)

<i>RH</i>	<i>d001</i>
0%	9.75
20%	11.96
35%	12.44
40%	12.45
60%	12.47
80%	15.28

Figure1: Multi-scale representation for clay structures: Montmorillonites (from Jullien *et al.*, 2005)

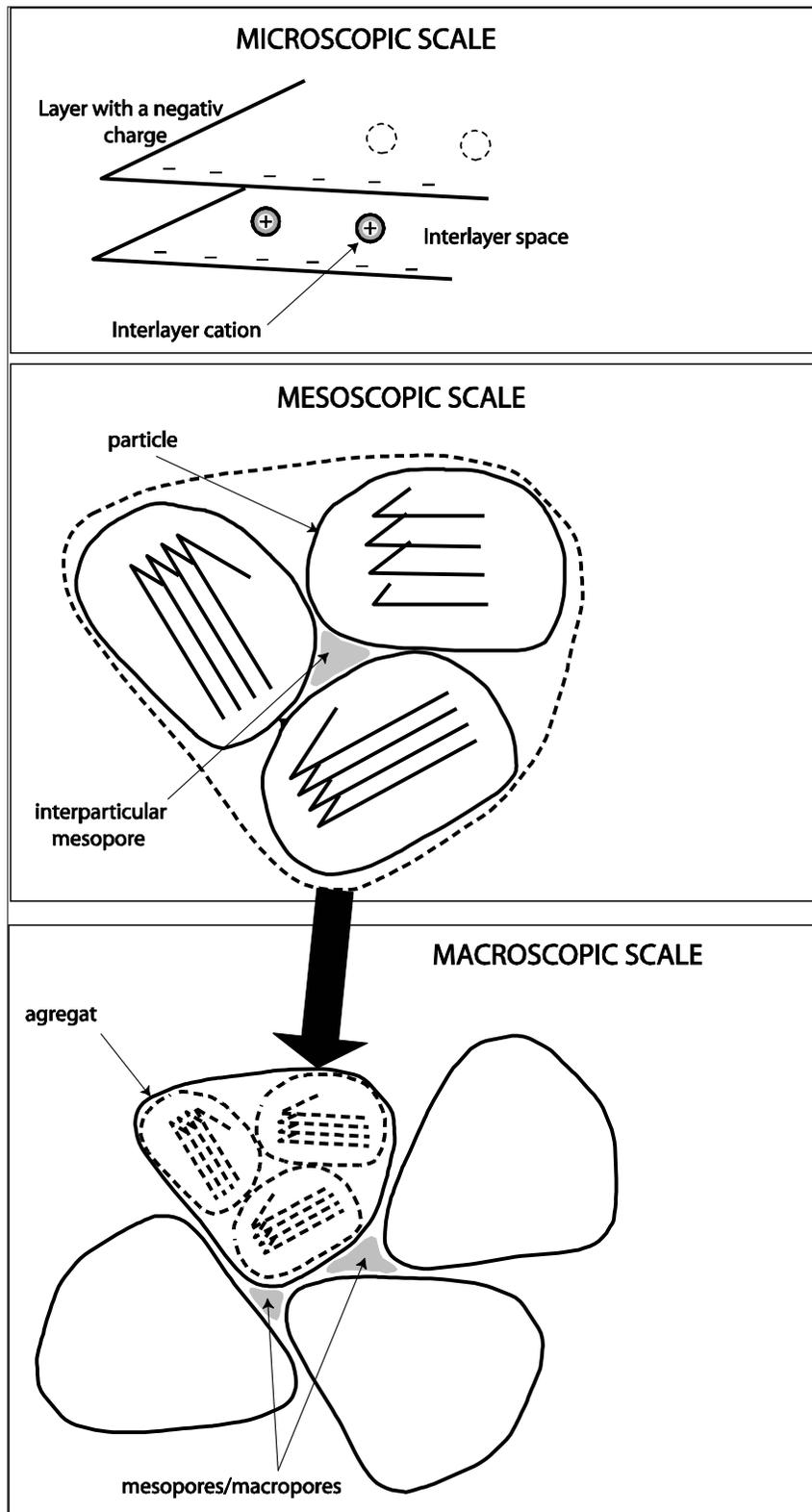


Figure 2: Schematic view for hydration sequence proposed in literature

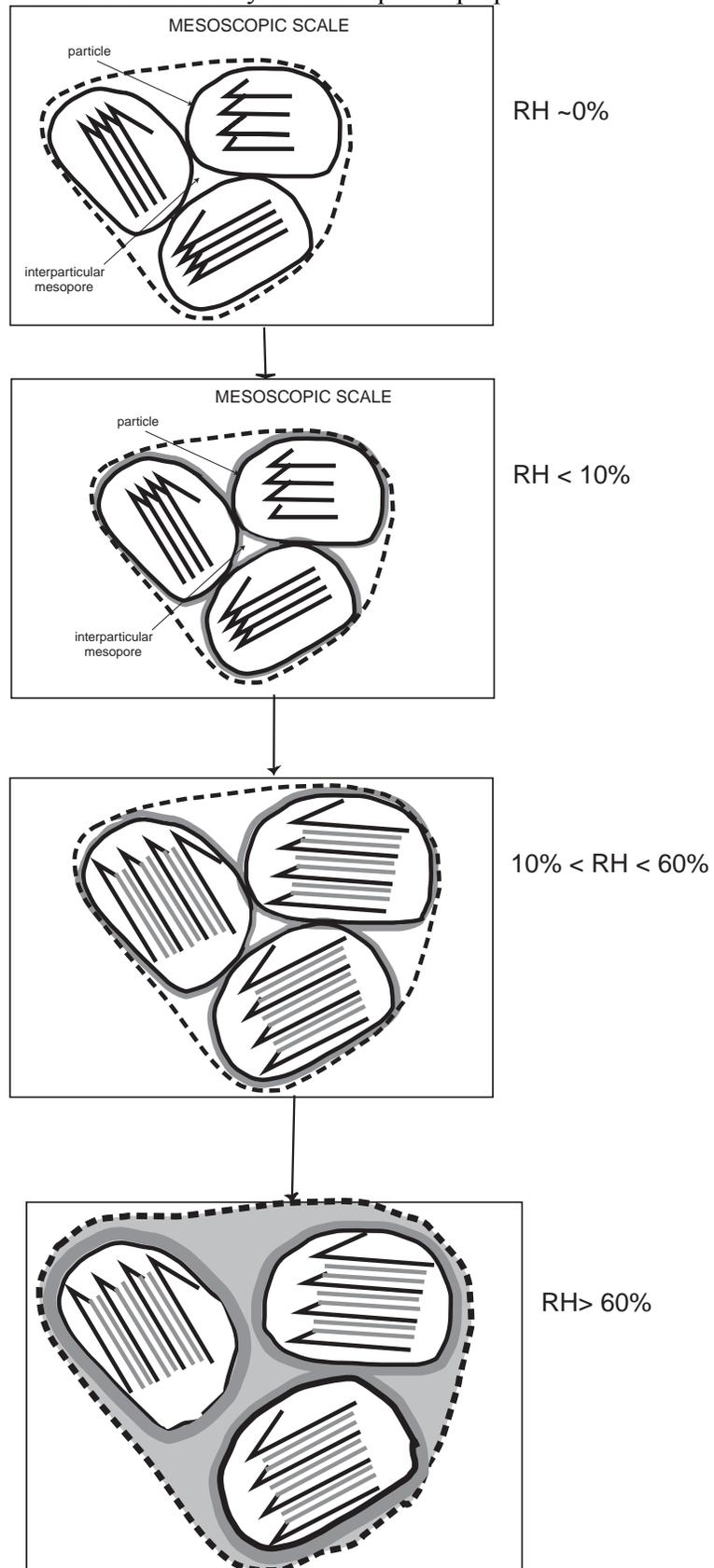


Figure 3 : Heat of reaction as a function of temperature for Na-MX (>97% RH) during a fusion-solidification-fusion cycle:

The two curves of fusion (negative values for heat of reaction) are superposed showing that solidification of water does not modify the pore structure. It must be noted that the differences between the solidification and fusion temperature are due only to freezing and melting processes (Homshaw, 1980; Beurroies *et al.*, 2004; Denoyel *et al.*, 2004, 2002; Landry, 2005).

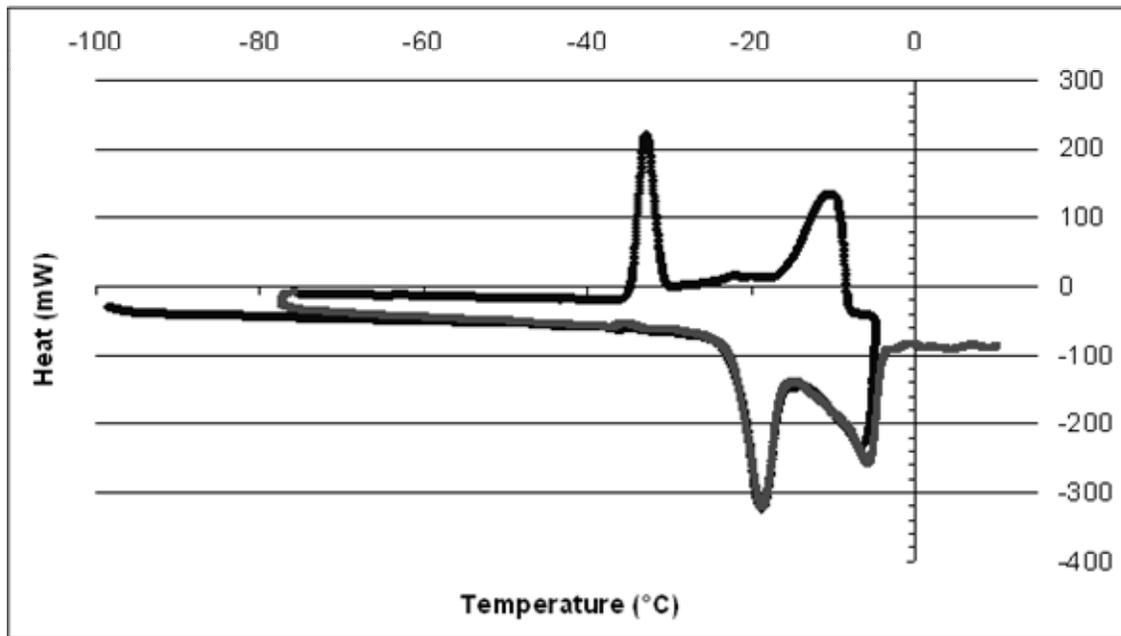


Figure 4: Heat of reaction as a function of temperature for Na-MX (>97%) during for fusion-solidification-cycle to compare results between liquid hydration and vapour hydration modes

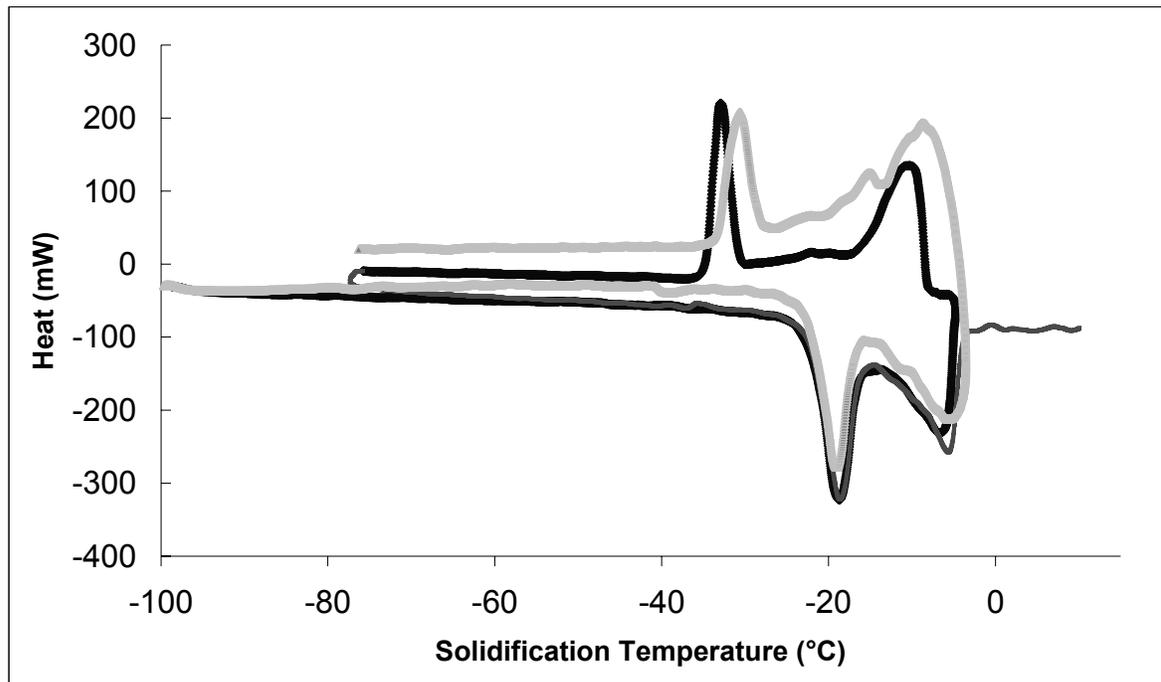
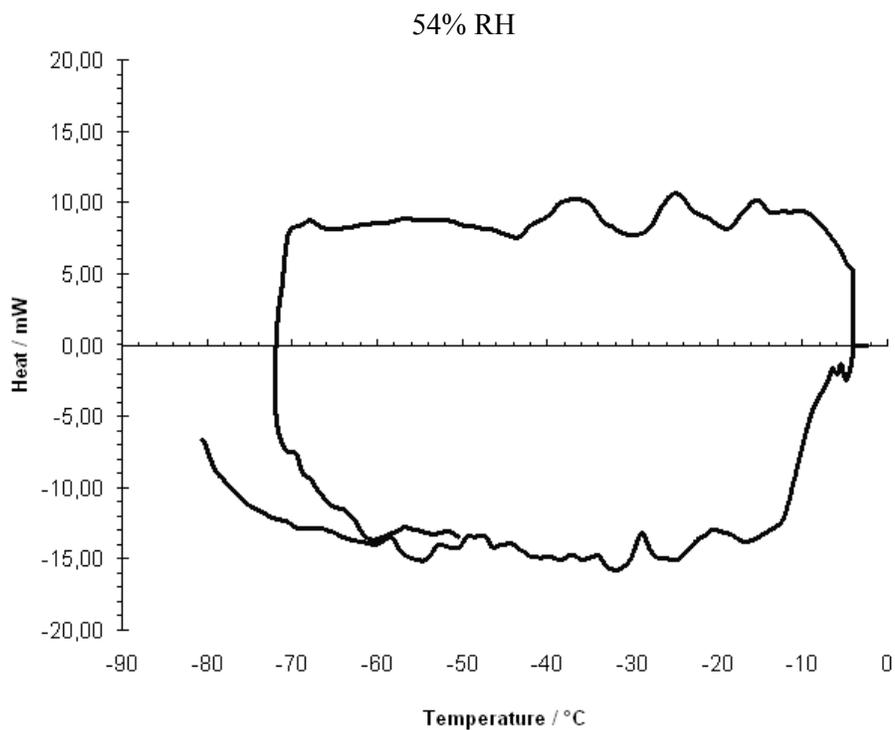
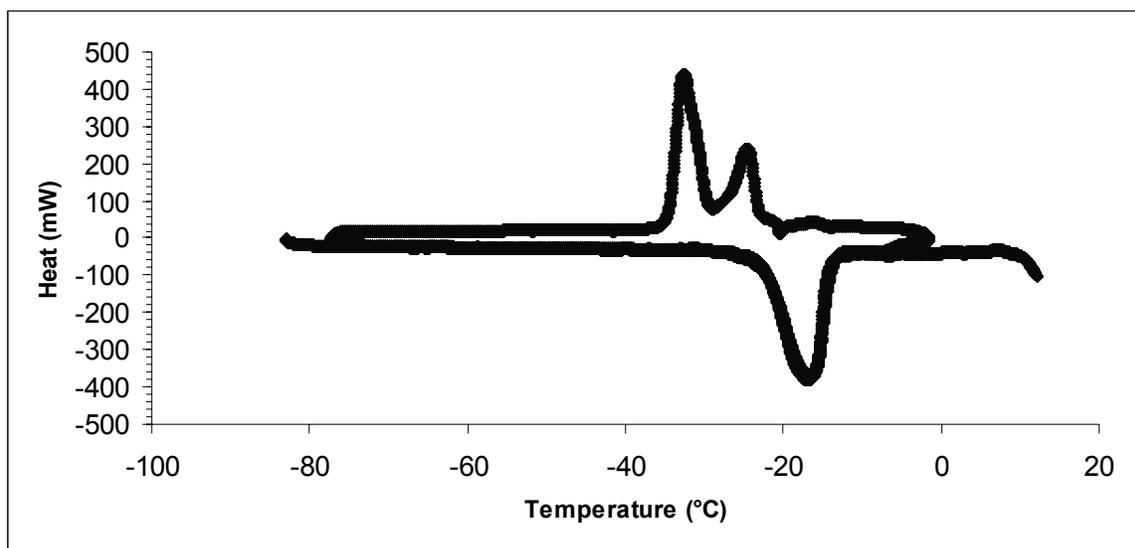


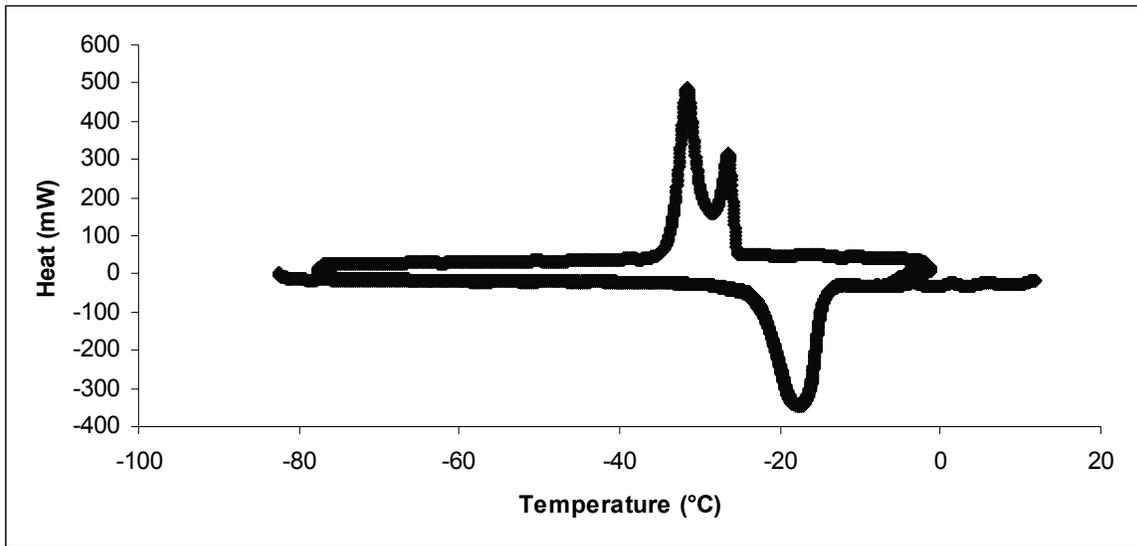
Figure 5: Heat of reaction as a function of temperature for different relative humidities for Na-MX



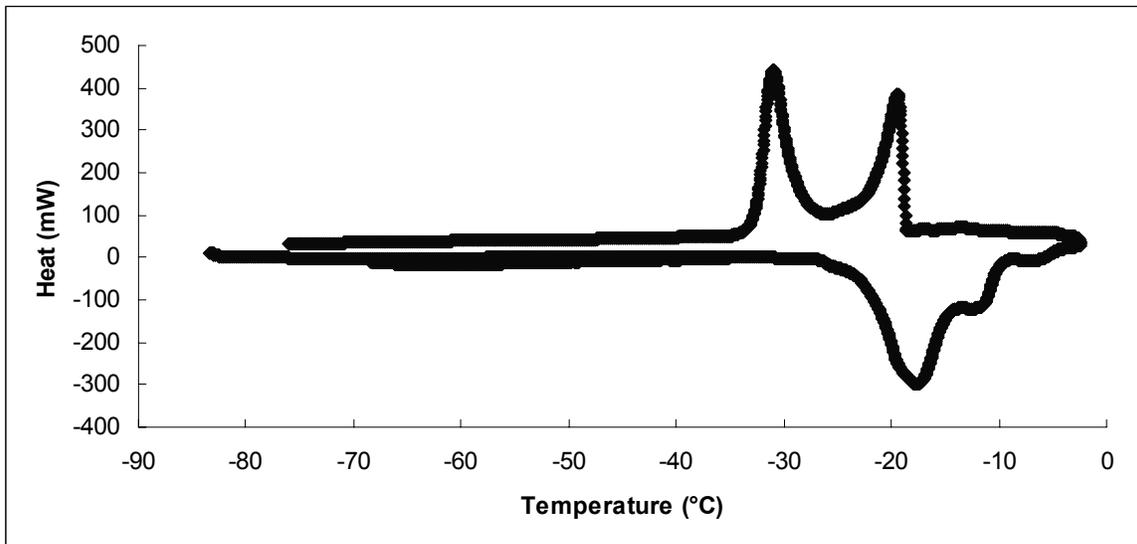
75% RH adsorption



75% RH desorption



90% RH



Saturated sample :

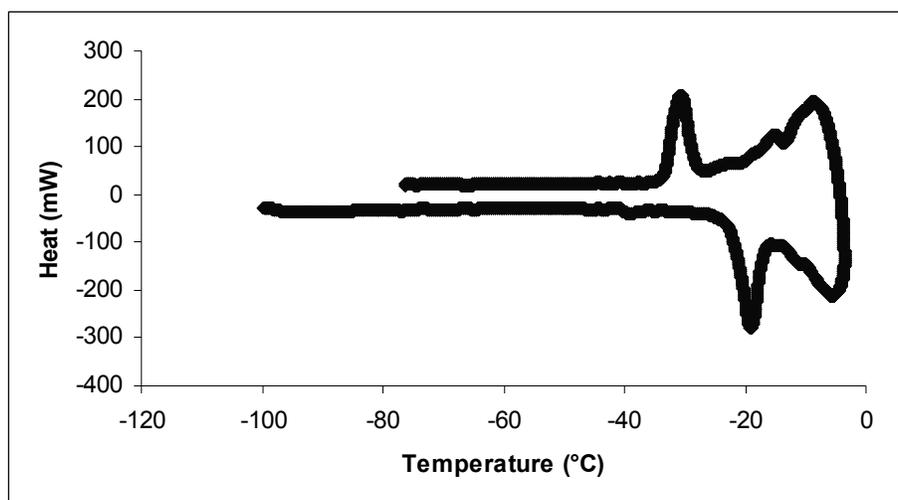
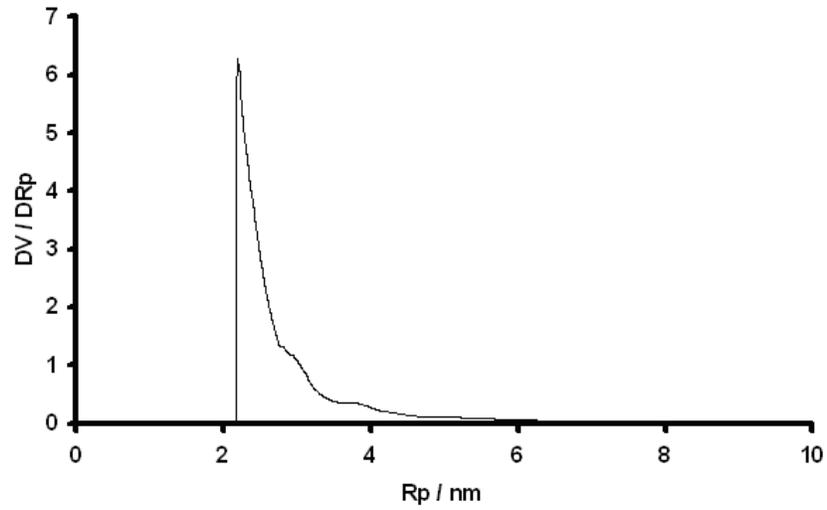
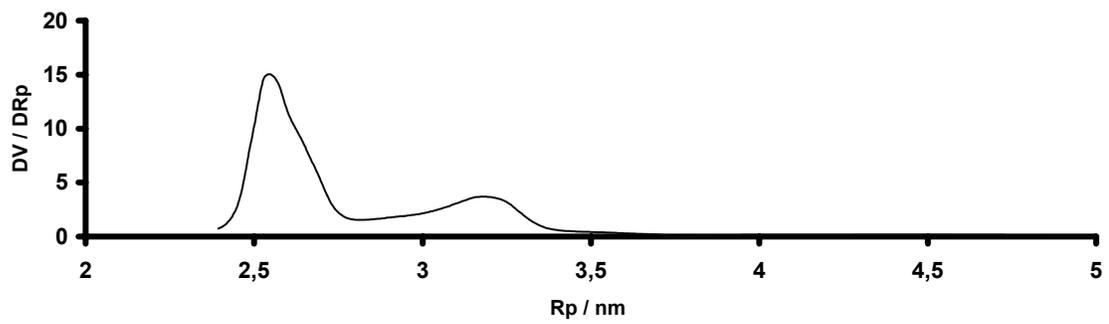


Figure 6: Experimental results for pore size distribution according to Eq. 1 for solidification/freezing

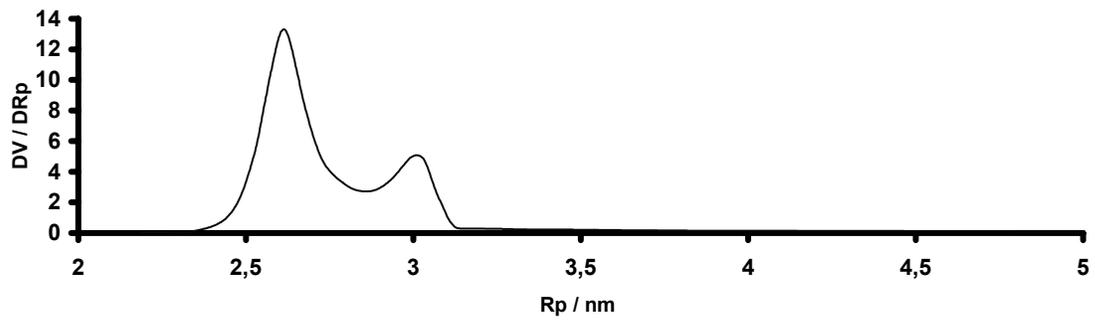
54% RH



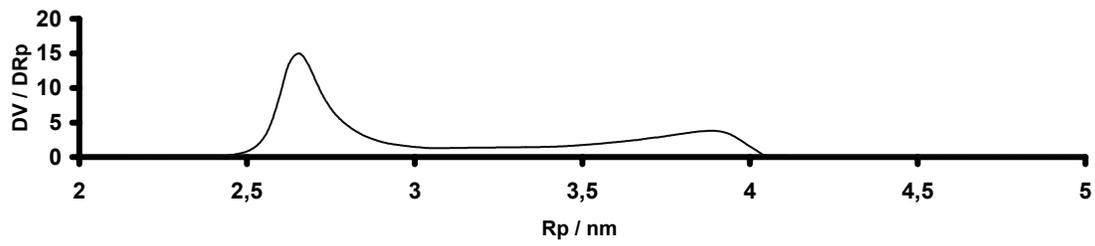
75% RH adsorption



75% RH desorption



90%RH



Saturated samples

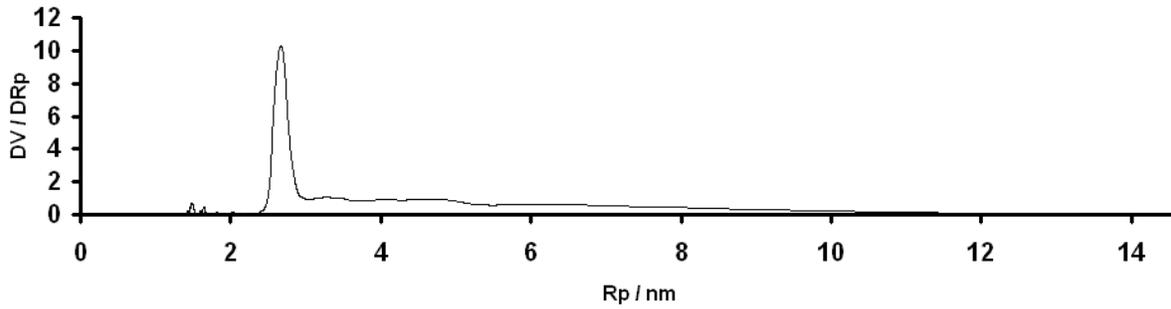


Figure 7: Pore sizes for Na-MX as a function of relative humidities, obtained with thermoporometry (the smallest pore size \blacklozenge and the secondary pore size \blacksquare) by solidification processes

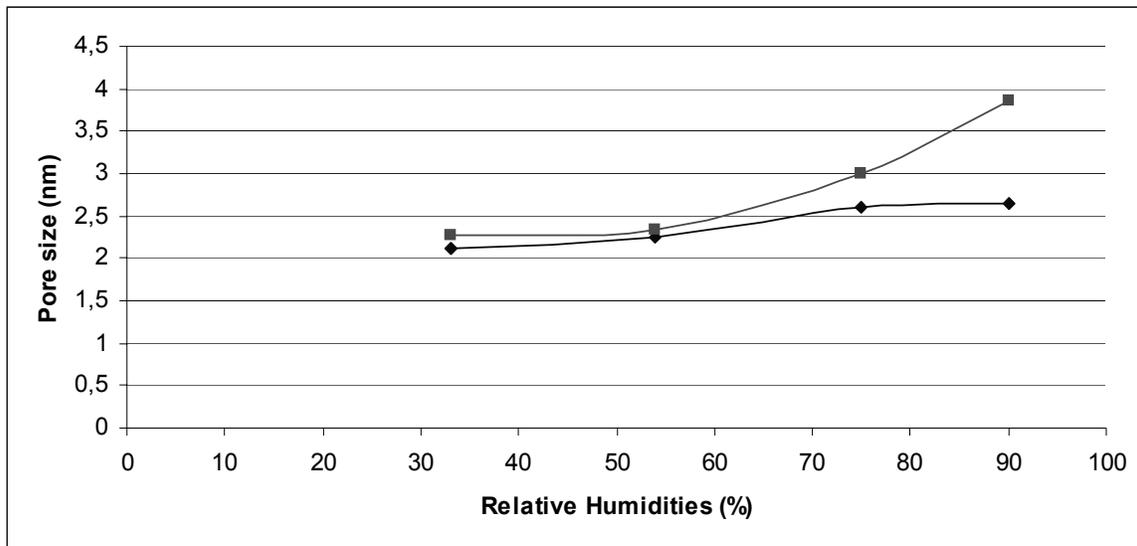
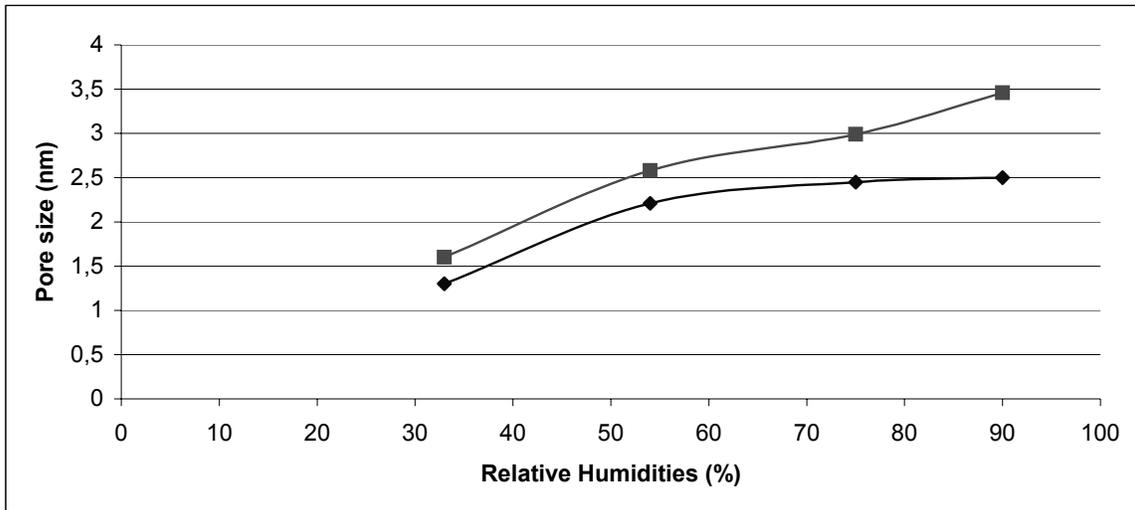


Figure 8: Comparison between solidification results and melting results

Melting curves with the smallest pore size \blacklozenge and the secondary pore size \blacksquare



Solidification curve with the smallest pore size \blacklozenge and the secondary pore size \blacksquare

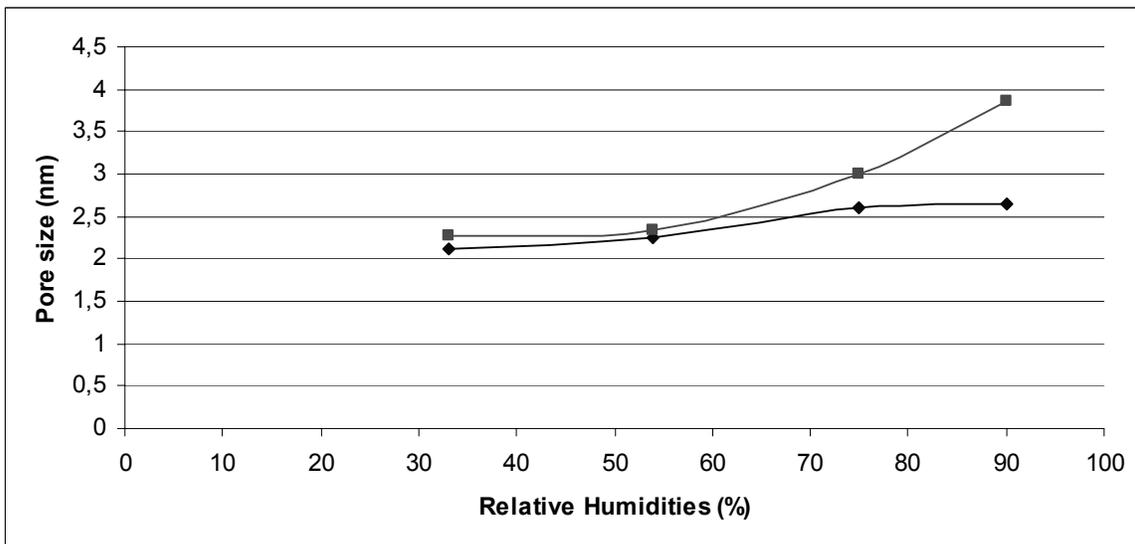
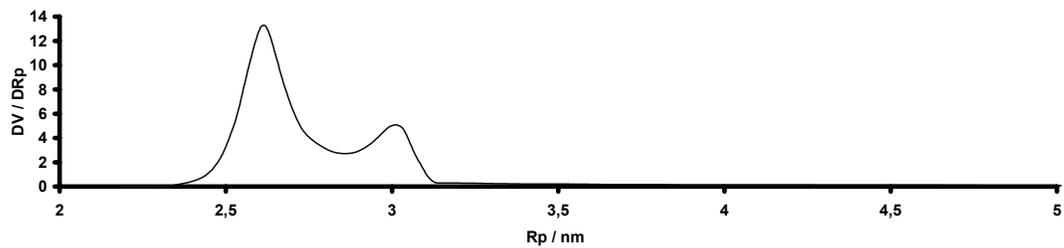


Figure 9: Results of thermoporometry experiment for Na-MX at 75% RH in desorption (a) and adsorption (b)

(a)



(b)

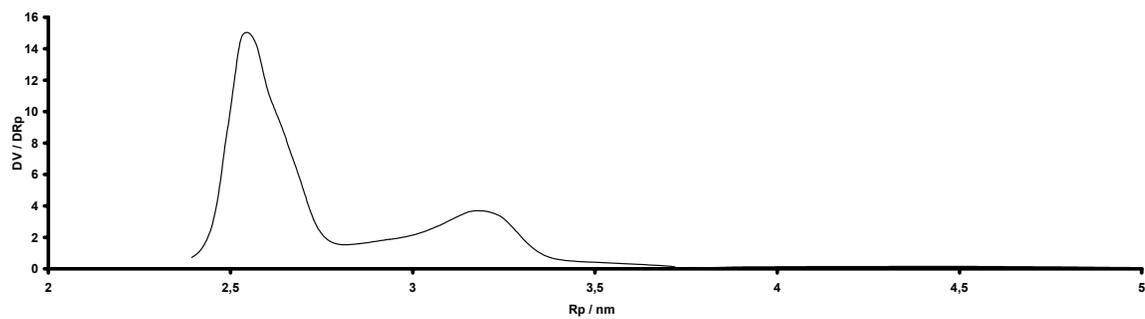


Figure 10: Comparison between the interlayer distance (in Å) obtained by XRD (Ferrage *et al.*, 2005) and pore sizes obtained by thermoporometry (in nm) as a function of relative humidity

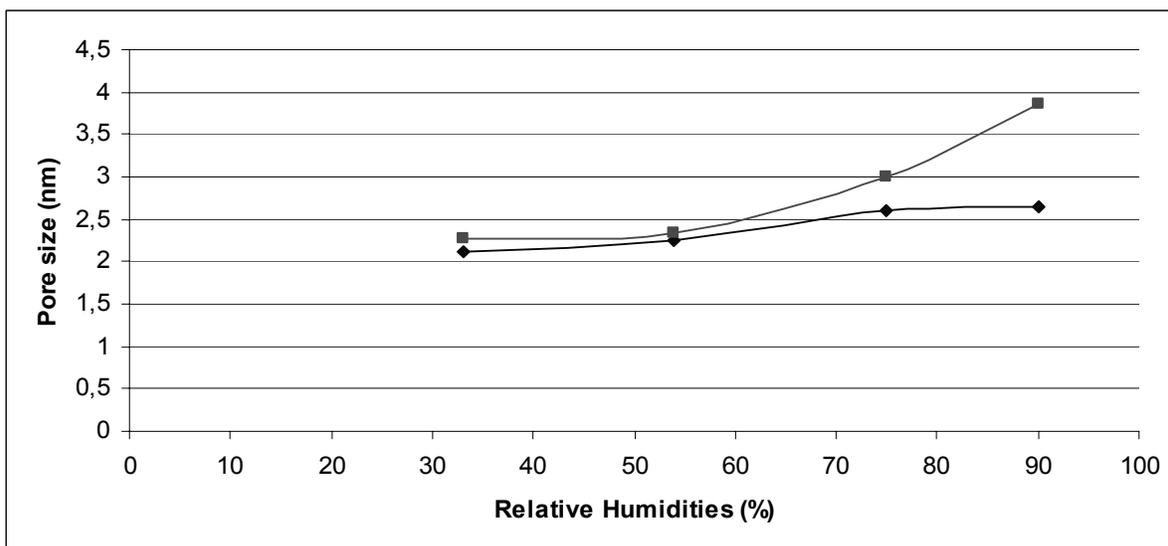
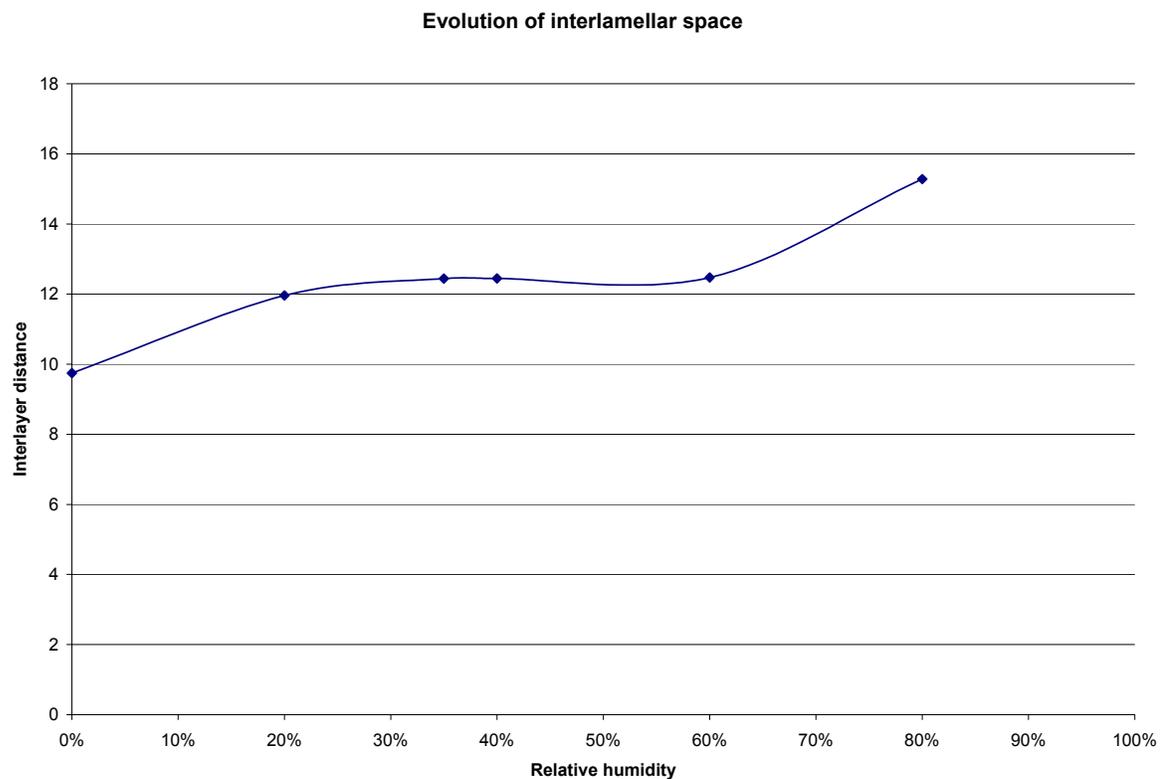
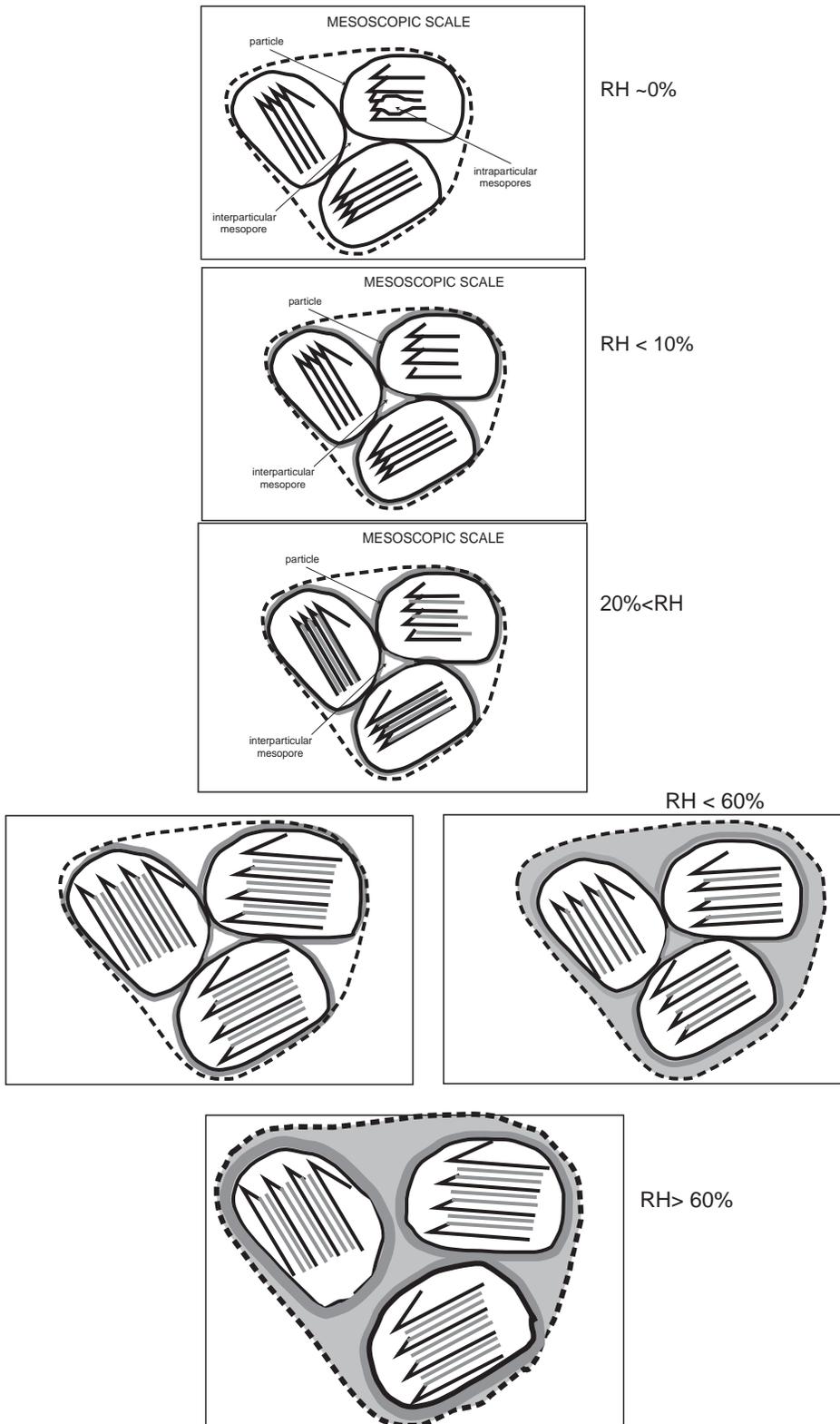
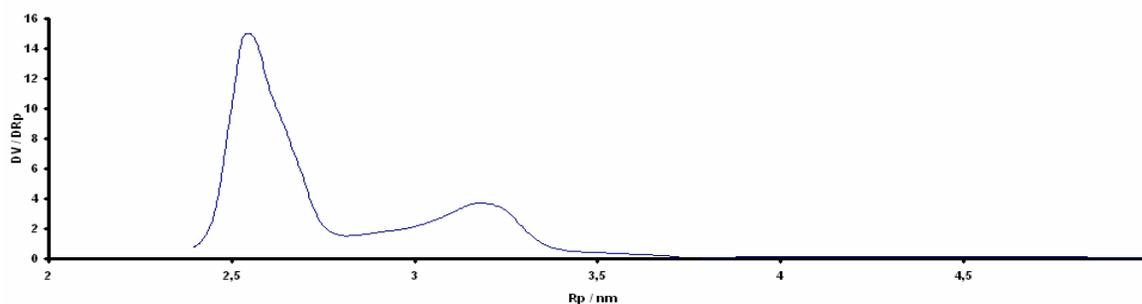


Figure 11 : Complete sequence for swelling clay hydration

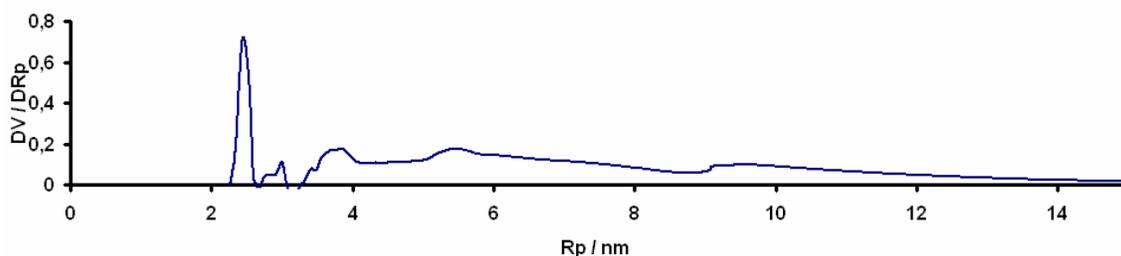


Fin de l'article

Pour le lithium, nous avons réalisé les expériences à 75% d'humidité relative (HR) et à saturation seulement, car on s'attendait à un comportement similaire entre la montmorillonite saturée par des cations Li et celle saturée par des cations Na. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.3..



Courbe de distribution de porosité pour Li-Mont 75%



Courbe de distribution de taille de porosité pour Li-Mont saturée

Figure 3.3. Distributions de tailles de porosités pour la montmorillonite lithique à différentes humidités relatives

Sur les deux courbes, on observe la même évolution de tailles de pores que pour la montmorillonite sodique. Ainsi on obtient deux pics pour la courbe correspondant à l'état de 75% HR (2.53 nm et 3.2 nm) et une distribution plus diffuse pour la distribution correspondant à l'état saturé (toujours un pic vers 2.48 nm, puis d'autres pics à 3, 3.7 et 5.4

nm). De la même manière que pour la Na-Mont, on obtient une taille de pore pour l'état sec d'environ 2.5 nm, calculée par traitement BJH des isothermes d'adsorption d'azote (cf Annexe III). Les tailles de pores à sec obtenus avec ces deux méthodes correspondent bien (Beurroies *et al.*, 2004).

Toutefois, il est clair également que les quantités d'eau contenues dans ces porosités diminuent fortement lorsque l'on augmente l'HR, ce qui signifie que les pores gonflent et que les pores dont les tailles sont proches de celle de la mésoporosité de l'état sec sont de moins en moins nombreux.

La Li-Mont est également soumise à un gonflement à partir de la taille de l'état sec, comme c'est le cas pour la montmorillonite sodique. Les résultats de DRX montrent qu'à une humidité proche de 60%, l'espace interfoliaire n'est rempli que par une couche d'eau. Il ne se remplit d'une deuxième couche d'eau qu'entre 60 et 80% (voire plus) (cf Figure 3.4.), alors que la thermoporométrie montre que la mésoporosité est remplie à partir de 75%. Sur la Figure 3.4., le remplissage à 1 couche d'eau de l'espace interfoliaire correspond à une distance d_{001} de 12 Å environ, celui 2 couches d'eau correspond à 15.5 Å.

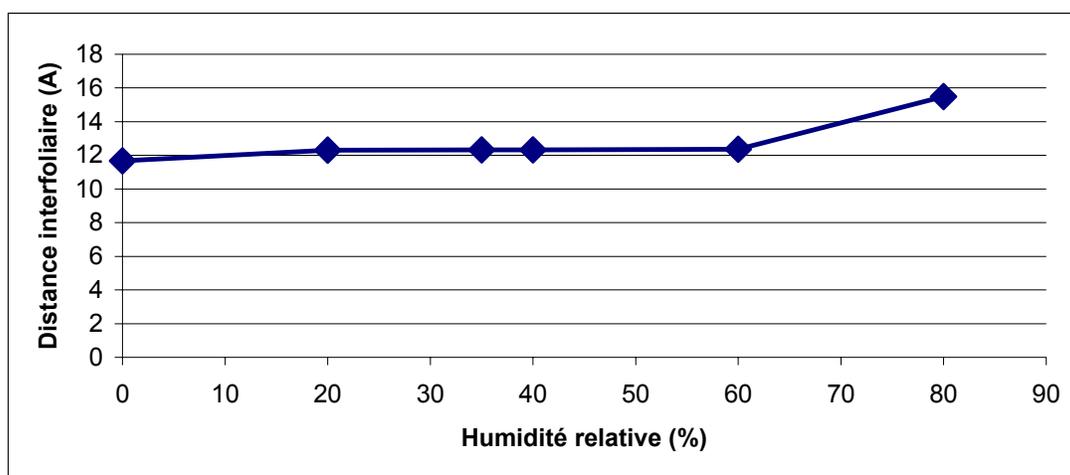


Figure 3.4. Evolution de la distance interfoliaire pour Li-Mont (Ferrage, 2004)

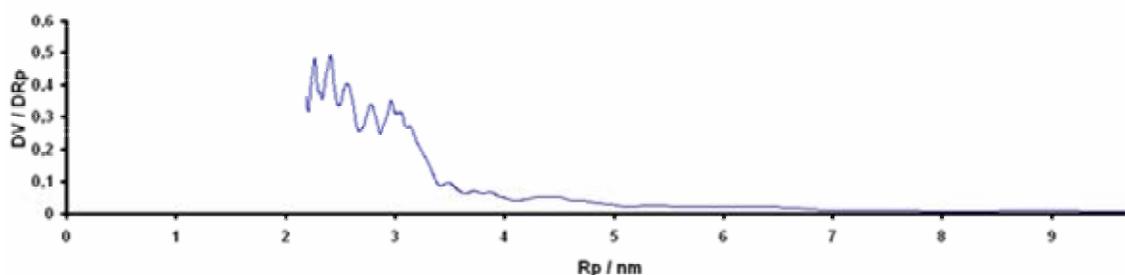
Les argiles lithiques et sodiques se comportent donc généralement de la même manière lors de l'hydratation. Elles présentent simultanément un remplissage progressif à une et deux couches d'eau pour l'espace interfoliaire et un remplissage progressif de la mésoporosité. L'autre

information nouvelle porte sur l'humidité relative à laquelle se produit ces deux remplissages : pour des HR proches de 54%, la mésoporosité est remplie.

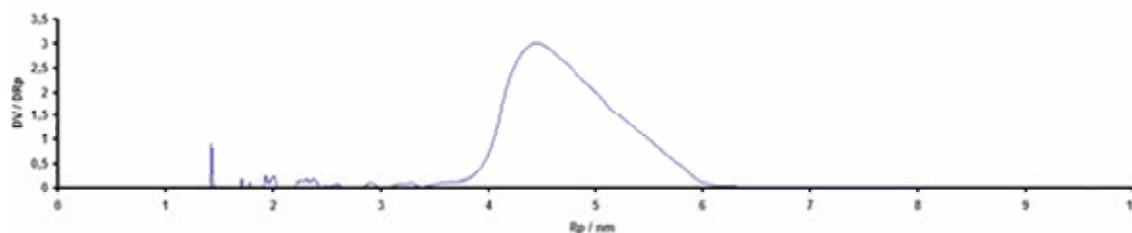
3.1.3 Autres cations : le rôle de l'interfoliaire

Les autres cations choisis pour l'étude sont K, Cs et Ca. Pour les trois cations cités, nous avons étudié les humidités relatives suivantes : 75%, 97% et saturées.

Pour le potassium :



Courbe de distribution de tailles de pores pour K-Mont à 75% en solidification



Courbe de distribution de tailles de pores pour K-Mont à 97%

Figure 3.5. Courbes de distribution de tailles de pores pour K-Mont en fonction de l'humidité relative

Pour la montmorillonite K-Mont, on observe que les tailles de pores augmentent et passent de 2-3 nm à 75% HR à 4-6 nm pour l'échantillon à 97% (Figure 3.5.). Les tailles de pores obtenues en solidification et en fusion sont égales pour HR= 97%, mais pas pour 75%. Ceci indique que les mésopores concernés sont remplis à 97%, mais ne sont pas remplis à

75% (pas de correspondance entre la fusion et la solidification). Le traitement BJH des isothermes d'adsorption d'azote donne pour K un rayon de pores de l'ordre de 5 nm (obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote Annexe III).

La thermoporométrie donne donc une taille de pores à 97% inférieure à celle de l'état sec, ce qui suggère un remplissage incomplet des pores. Or on vient de voir qu'un autre argument nous permet de conclure à un remplissage correct pour 97%. Il apparaît donc qu'un autre paramètre influence les tailles de pores ou plus exactement les températures de transition de phase. Cet autre paramètre pourrait être la présence de cations fortement structurants, comme c'est le cas pour le potassium précisément (Alba-Simionescu *et al.*, 2006) (Figure 3.6).

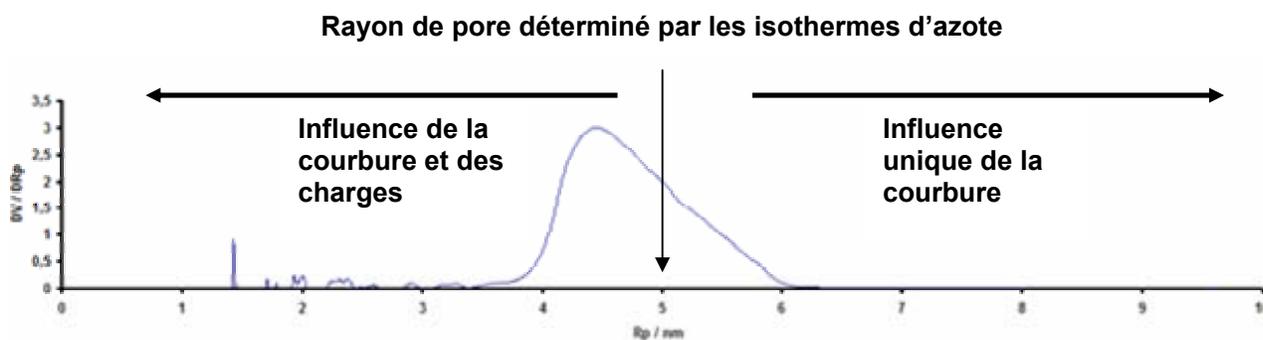


Figure 3.6. Interprétation des résultats de thermoporométrie

L'examen des distances interfoliaires (Figure 3.7) montre que l'évolution de ces dernières est progressive et passe de 0 couche d'eau à une couche d'eau entre 0% et 60% HR puis augmente à deux couches d'eau après 60% jusqu'aux hautes humidité relatives. Qualitativement, cette évolution est très comparable à celle observée dans le cas du Na. La différence notable est que, dans le cas du K, l'état d'hydratation des mésopores est nettement moins avancé, puisque ces pores ne sont saturés que pour HR approchant 97%. En résumé, on peut donc dire que dans le cas du potassium, l'espace interfoliaire est l'espace qui s'hydrate préférentiellement par rapport à l'espace mésoscopique.

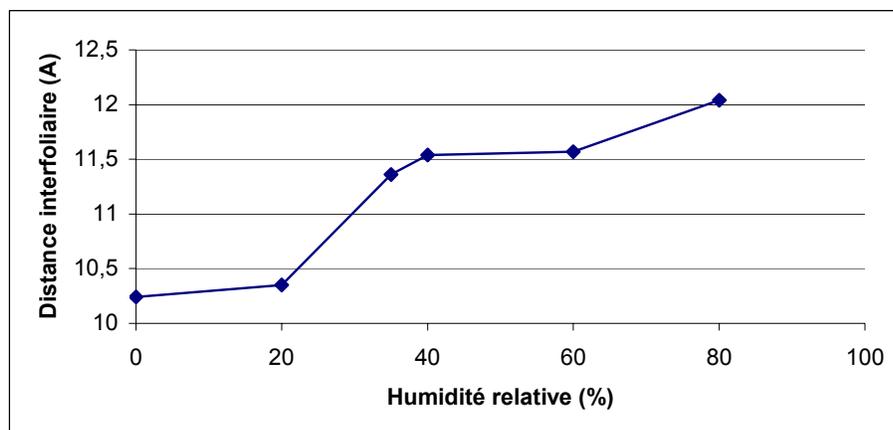


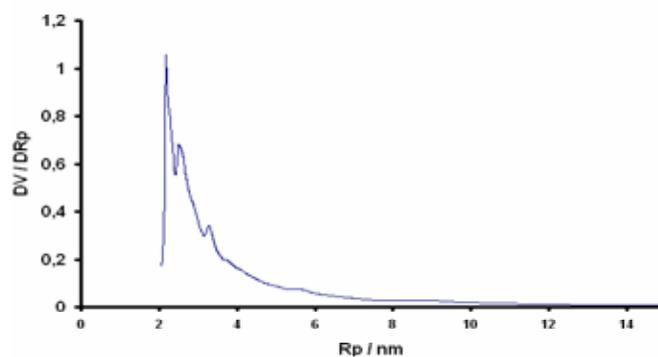
Figure 3.7. Evolution de la distance interfoliaire pour K-Mont en fonction de l'humidité relative

Pour Cs :

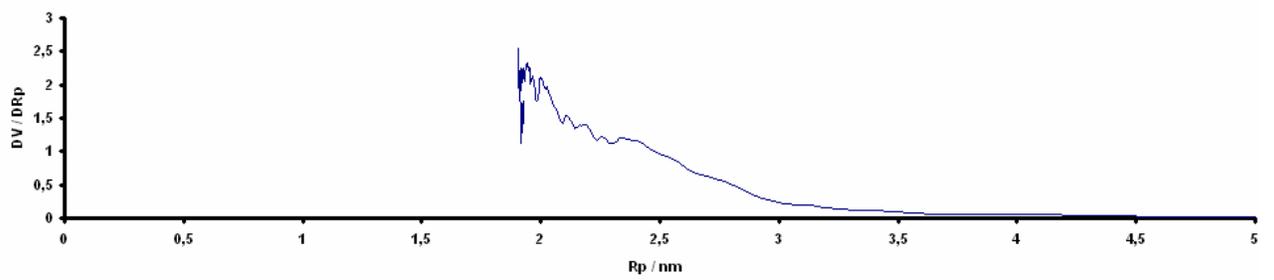
Pour le composé saturé avec des ions Cs, aucune expérience à HR contrôlée n'a pu être exploitée, faute de signal. Ceci s'explique par la faiblesse de la teneur en eau adsorbée, qui est confirmée par les isothermes d'adsorption d'eau. On peut donc en conclure que tout se passe dans l'espace interfoliaire. Ce comportement est donc à rapprocher du comportement observé pour le cation K.

Pour Ca :

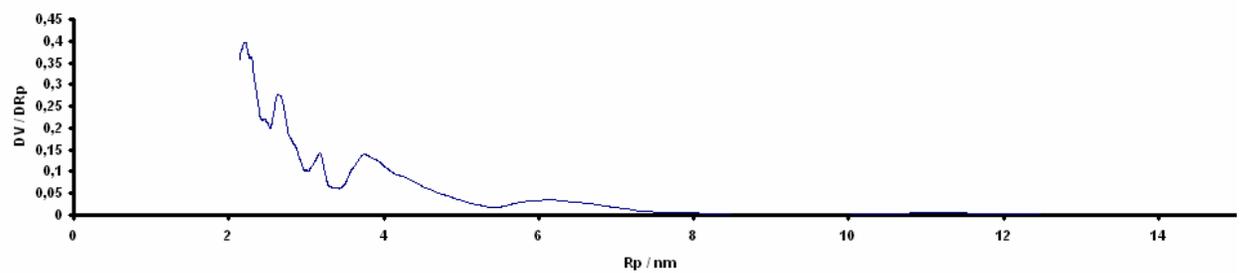
Les résultats obtenus pour des humidités relatives allant de 75% à la saturation sont reportés dans la Figure 3.8..



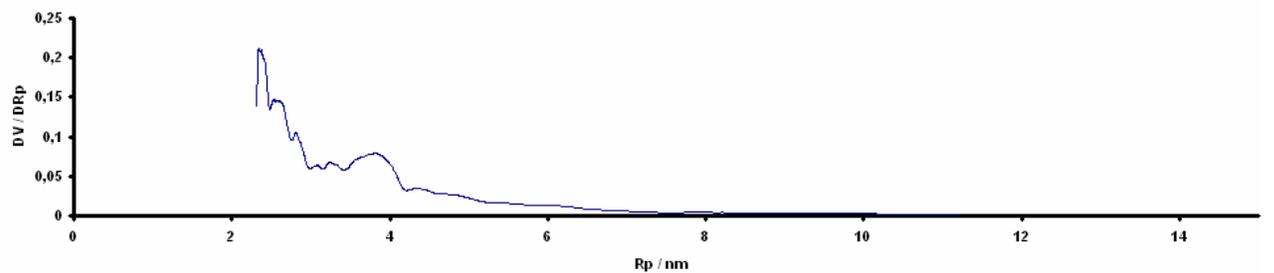
Courbe de distribution de pores pour Ca-Mont à 75% en adsorption



Courbe de distribution de tailles de pores pour Ca-Mont à 75% en désorption



Courbe de distribution de tailles de porosité pour Ca-Mont à 97%



Courbe de distribution de tailles de pores pour Ca-Mont saturée (>97%HR)

Figure 3.8. Evolution de la distribution de tailles de pores pour Ca-Mont en fonction de l'humidité relative

On observe que pour la montmorillonite Ca, l'évolution de la taille de porosité est la suivante :

- A 75%HR, les tailles de pores préférentielles sont : 2,16 nm, 2,35 nm et 3,08 nm
- A 97% HR, les tailles de pores préférentielles sont : 2,17 nm, 2,6 nm, 3,13, 3,7 et 5,85 nm

- A saturation, les tailles de pores préférentielles sont : 2,33 nm, 2,5 nm, 2,8 nm, 3,2 nm, 3,8 nm et s'étend jusqu'à 6 nm

On observe donc différents pics que l'on va essayer d'attribuer aux différentes composantes du système cation-surface de la même manière que pour la K-Mont. Par l'isotherme d'adsorption et un traitement BJH, on calcule une taille de pores à l'état sec de 4,5 nm pour l'isotherme d'adsorption d'azote (Annexe III).

Cette valeur est intermédiaire entre les valeurs obtenues par thermoporométrie. On en conclut que l'on a potentiellement un gonflement dans les mésopores, quand l'HR est supérieure à 97%. Certains pics observés en thermoporométrie donnent des tailles de pores au-dessous de la taille de pores à sec et certains autres au-dessus à partir de 97% HR. Comment peut-on interpréter ce résultat ? Les cations compensateurs éventuellement présents dans la structure des particules ou ceux qui ont été libérés lors de l'hydratation (pour des HR < 97%) sont susceptibles de structurer l'eau des mésopores. Cette eau structurée gèle à des températures plus basses que l'eau simplement influencée par la taille de pores. On distingue alors les molécules d'eau structurées de celles simplement influencées par la taille de pores. Ainsi, pour les échantillons saturés au calcium, pour des tailles de pores inférieures à 4.5 nm, nous caractérisons en fait la température de solidification d'une eau qui est liée à un élément structurant, alors que, pour les tailles de pores supérieures au rayon du pore à l'état sec, la température de transition correspond à une transition de phases d'une eau faiblement influencée par le cation, mais fortement influencée par la courbure de la porosité.

Enfin, comme pour le cation Na, la présence d'eau libre est détectée pour les quantités d'eau très fortes (HR > 90%). En effet, les courbes brutes réalisées pour les échantillons montrent clairement la présence d'un pic d'eau libre proche de la température de 0°C.

3.1.4 Cas du composé mixte Na/Ca

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons étudié le comportement des argiles homoioniques et nous avons mis en évidence une différence de comportements entre les argiles sodiques et les argiles calciques. Les argiles sodiques s'hydratent aussi facilement en espace interfoliaire qu'en espace poreux mésoscopique, alors que les argiles calciques s'hydratent plus facilement en espace interfoliaire. Comment l'argile mixte Na/Ca contenue dans le matériau argileux MX 80 se comporte-t-elle ?

Les expériences ont été réalisées aux humidités relatives suivantes : 75%, 97% et saturé, mais seule la dernière donne des résultats exploitables (Figure 3.9).

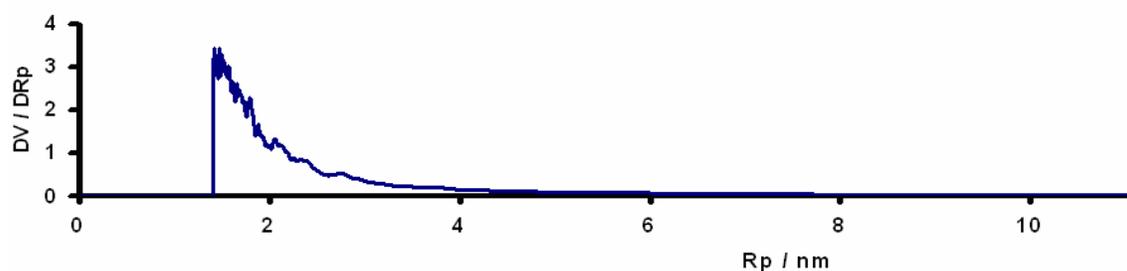


Figure 3.9. Courbe de distribution de tailles de pores pour le composé mixte saturé

L'isotherme d'adsorption d'azote donne par traitement BJH une taille de pores de 3 nm (intermédiaire entre les cations Na et Ca), mais plus proche de la valeur trouvée pour Na qui est présent majoritairement dans le composé mixte.

A nouveau, on peut noter que certaines tailles de pore sont inférieures à la taille de pore pour l'état sec. Cette observation montre que le cation Ca est le cation influent sur la structuration de l'eau.

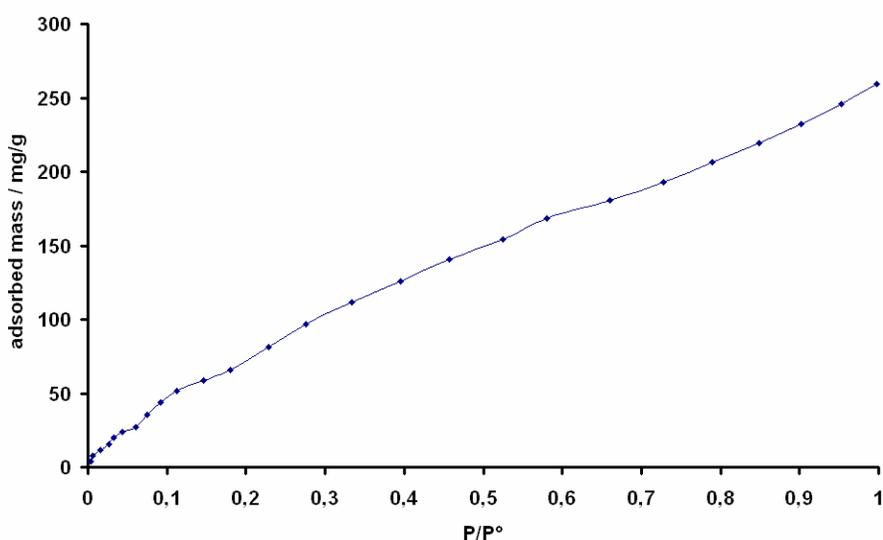
De plus, en comparant les isothermes d'adsorption d'eau, on observe que l'argile mixte n'adsorbe que des quantités d'eau faibles par rapport à la même argile saturée par des cations Na. Ceci confirme le rôle dominant du Ca dans l'hydratation de l'argile mixte pour les expériences de thermoporométrie.

3.1.5 Interprétation des résultats

Les expériences que nous avons menées sur MX 80 et les argiles homoioniques contenant des cations alcalins montrent plusieurs points intéressants.

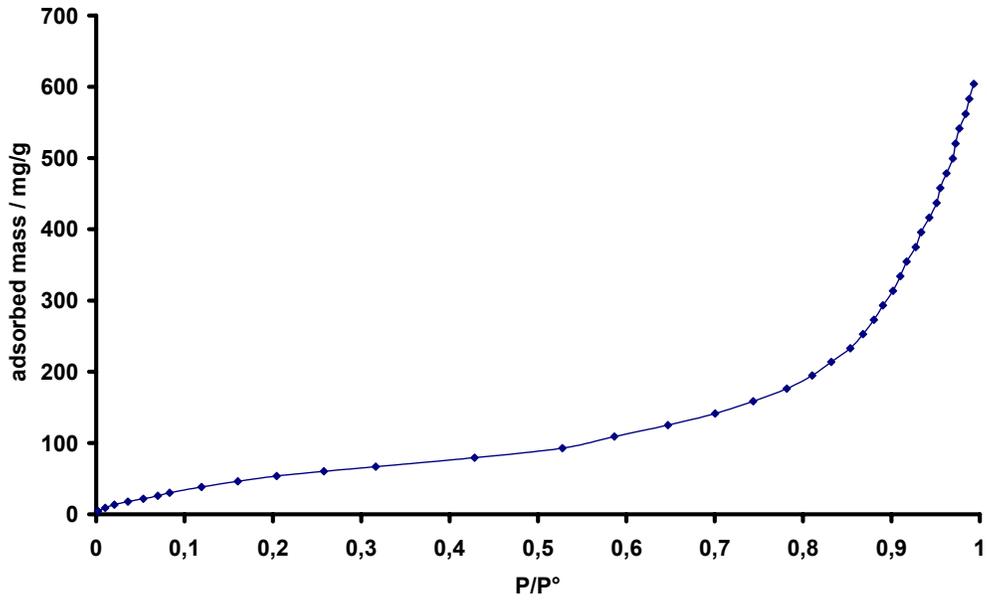
Tout d'abord nous avons réalisé ces expériences pour suivre l'entrée d'eau dans la structure multi-échelle argileuse. Il apparaît que, pour comprendre et prévoir la position des molécules dans les différentes structures de l'argile, il nous faut coupler nos résultats qui donnent des renseignements importants à l'échelle mésoscopique avec des résultats de diffraction des rayons X qui donnent des informations sur l'échelle microscopique. Ainsi, pour les Li- et Na-montmorillonites, les molécules d'eau entrent principalement dans l'espace

mésoscopique pour la première couche d'eau, puis en interfoliaire (également pour la première couche d'eau). Ensuite les deux espaces se remplissent en parallèle : la deuxième couche d'eau pour les espaces interfoliaires et le remplissage des mésopores (pour des pores de l'ordre de 2-4 nm). On peut toutefois remarquer que le remplissage des mésopores (sans gonflement) se produit jusqu'à 54% HR environ, alors que le remplissage des espaces interfoliaires se poursuit au-delà de cette HR. Pour les argiles contenant les autres cations alcalins, nous avons une séquence un peu différente, puisque les espaces mésoporeux ne semblent pas remplis avant de très fortes HR (proches de 97%). Ce résultat est en accord avec les isothermes d'adsorption d'eau que nous avons réalisés (cf Annexe III) :

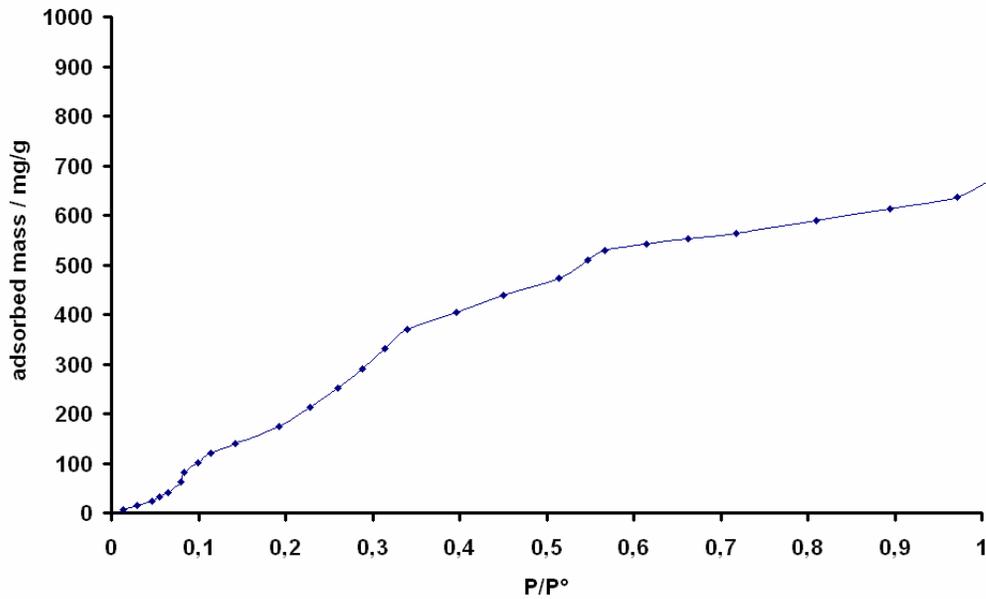


Isotherme d'adsorption d'eau pour Ca-Mont

Figure 3.10. Courbes des isothermes d'adsorption d'eau des montmorillonites échangées homoioniques et de l'argile mixte (Na/Ca) contenue dans MX 80

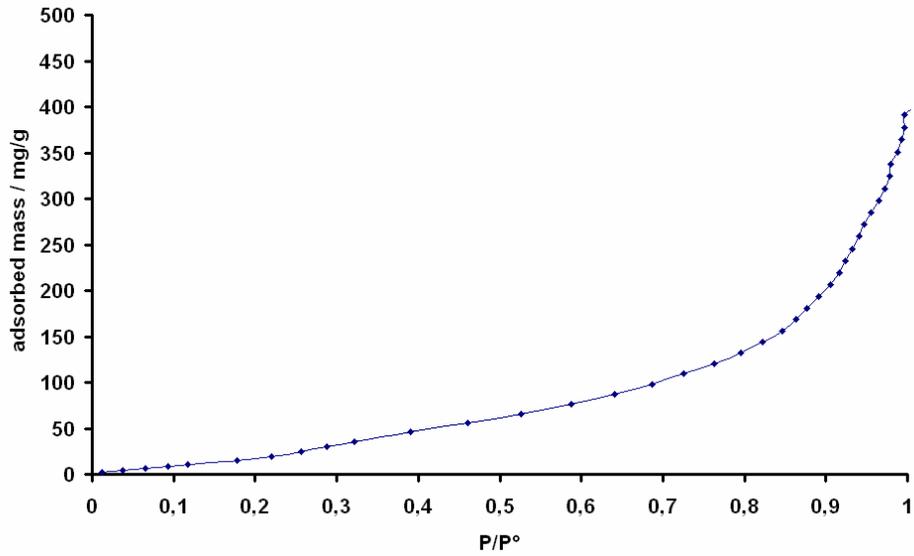


Isotherme d'adsorption d'eau pour Cs-Mont

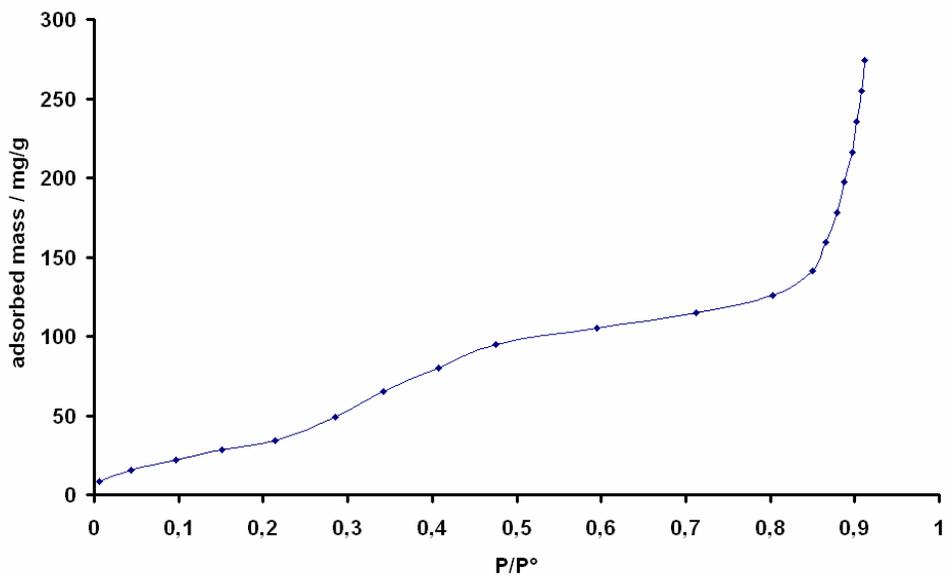


Isotherme d'adsorption d'eau pour Li-Mont

Courbes des isothermes d'adsorption d'eau des montmorillonites échangées homoioniques et de l'argile mixte (Na/Ca) contenue dans MX 80 (suite)

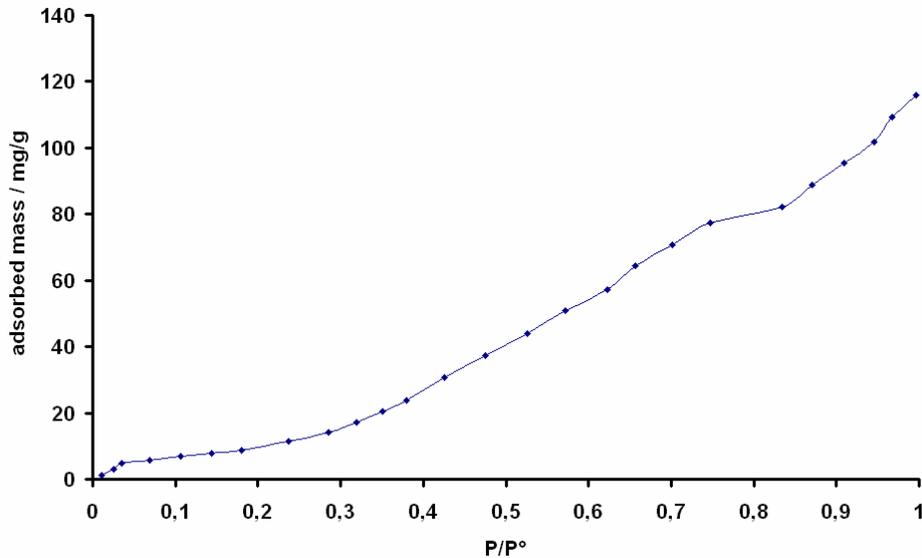


Isotherme d'adsorption d'eau pour Na-Mont



Isotherme d'adsorption d'eau pour K-Mont

Courbes des isothermes d'adsorption d'eau des montmorillonites échangées homoioniques et de l'argile mixte (Na/Ca) contenue dans MX 80 (suite)



Isotherme d'adsorption d'eau pour l'argile Na/Ca (argile mixte)

Courbes des isothermes d'adsorption d'eau des montmorillonites échangées homoioniques et de l'argile mixte (Na/Ca) contenue dans MX 80 (suite)

En effet, pour les cations autres que Ca, Na et Li, les quantités d'eau adsorbées sont faibles à saturation (souvent inférieures à 100 mg/g), ce qui signifie que la mésoporosité se remplit moins facilement que pour les argiles Na et Li-Mont. Pour Ca, l'influence du cation est prépondérante sur l'hydratation et rend inévitable l'hydratation des espaces interfoliaires.

Le gonflement des espaces mésoporeux se produit uniquement pour les cations Li et Na et non pour les autres cations plus gros. Ce résultat important permet d'affirmer que l'observation du gonflement des espaces mésoporeux est réelle et ne résulte pas de la modification des distances interfoliaires qui se répercuteraient sur la taille des espaces poreux. Si tel avait été le cas, nous aurions dû observer un gonflement pour tous les cations et surtout un gonflement fort dès les faibles humidités relatives pour les argiles contenant des cations Ca qui s'hydratent directement avec deux couches d'eau en espace interfoliaire. L'interprétation des résultats de thermoporométrie est donc clairement une preuve du gonflement osmotique des espaces mésoporeux pour les smectites contenant des cations Li et Na.

Toutefois si l'on regarde les courbes de distributions de tailles de pores pour Na notamment, on peut s'étonner de la présence de pics aussi bien résolus alors que nous travaillons sur des poudres. Ce résultat est vrai pour les faibles humidités relatives, mais la répartition des pics s'élargit fortement lorsque l'on augmente l'humidité relative et qu'elle atteint des valeurs proches de 90%. Pour vérifier que les valeurs de thermoporométrie sont

cohérentes, nous avons comparé les quantités d'eau correspondantes aux rayons des pores avec celles obtenues pour les isothermes d'adsorption. Les éléments dont nous disposons pour la Na-montmorillonite à 54% HR sont :

- La taille de pores déterminée par thermoporométrie : 2,5 nm
- L'espace interfoliaire mesuré en DRX : 1,245 nm (ce qui correspond à un espace interfoliaire effectif de $1,245 - 0,96 = 0,285$ nm)
- L'aire spécifique déterminée par nos isothermes d'adsorption à l'azote et par la méthode BET : 18.6 m²/g (ce qui correspond à la surface des particules). On peut remarquer que l'aire spécifique obtenue pour nos échantillons est faible. Deux explications peuvent être avancées : (1) la préparation des échantillons a fortement diminué la proportion de fines particules, ce qui ne semble pas être le cas, puisque l'on obtient toujours les petites tailles de pores obtenues par Sauzéat *et al* (2001) ou (2) le traitement thermique réalisé permet d'atteindre un état sec beaucoup plus près de l'état sec réel.
- L'isotherme d'adsorption d'eau donne une quantité d'eau égale à 70 mg/g.

La masse d'eau totale mesurée par l'isotherme d'adsorption peut être distribuée entre les espaces interfoliaires et les espaces mésoscopiques de la façon suivante :

$$m_{\text{eau totale}} = m_{\text{eau interfoliaire}} + m_{\text{eau mésopores}}$$

On néglige les quantités d'eau contenues dans les macropores. On considère que les espaces interfoliaires sont décrits comme des porosités planes, de forme parallélépipédique, alors que les mésopores ont des formes cylindriques (hypothèse utilisée dans l'exploitation des résultats de thermoporométrie). On peut donc écrire :

$$m_{\text{eau interfoliaire}} = \text{distance interfoliaire} * \text{Surface Spécifique interfoliaire}$$

$$\text{et } m_{\text{eau mésopore}} = R_{\text{thermoporométrie}} * \text{Surface spécifique à l'azote} / 2$$

La densité de l'eau dans nos calculs est considérée égale à 1 (ce qui implique que le volume est égal à la masse).

La masse d'eau interfoliaire est déterminée en considérant que l'espace poreux interfoliaire est un pavé de surface la surface spécifique accessible à l'eau dont la hauteur correspond à la distance interfoliaire. La masse d'eau contenue dans le mésopore est déterminée en considérant que toute l'eau est contenue dans un cylindre de rayon $R_{\text{thermoporométrie}}$ (obtenu par les expériences de thermoporométrie) et la surface est obtenue à partir de la surface spécifique mesurée à l'azote (et calculée par la méthode BET). Avec les valeurs rappelées précédemment, on obtient que la masse d'eau contenue dans les mésopores est environ 23 mg/g et donc que l'eau contenue dans l'interfoliaire correspond à 47 mg/g environ, ce qui nous permet de

déterminer la surface interfoliaire accessible à l'eau à 54% HR : 160 m²/g. La répartition eau externe-eau interfoliaire est donc évaluée à 1/3-2/3.

Cette grandeur est bien comprise entre la valeur de la surface accessible à l'azote (environ 20 m²/g) et la valeur théorique maximale (760 m²/g). Pour les valeurs de surface spécifique à l'azote, nous trouvons des valeurs un peu plus basses que celles généralement trouvées dans la littérature (Berend, 1991 ; Cases et, 2000 ; Pacula *et al.*, 2005 ; Gürses *et al.*, 2004). Toutefois les conditions expérimentales varient fortement. Pour déterminer les isothermes d'adsorption d'azote, nous avons choisi de réaliser un traitement thermique à 150°C, sous vide, pendant 12 heures, pour nous assurer d'être aussi proche que possible de l'état déshydraté et pouvoir comparer nos résultats avec ceux donnés pour le matériau brut, étudié par Sauzéat *et al.* (2001). Si l'on étudie les courbes d'analyse thermique à vitesse contrôlée, il faut aller au-delà de 200°C pour atteindre l'état totalement sec pour la montmorillonite sodique. Les isothermes d'adsorption d'eau que nous avons obtenus sont comparables aux isothermes trouvées dans la littérature pour tous les cations étudiés (Berend, 1991 ; Douillard et Salles, 2004), en termes de valeurs obtenues pour les isothermes. Pour la forme des isothermes, nous obtenons pour certains des paliers et pour d'autres des courbes plus lisses, ce qui signifie une différence de comportement vis-à-vis de l'eau et de texture. Pour les surfaces spécifiques accessibles à l'eau, nous obtenons des valeurs supérieures à celles de Bérend (1991) et Berend *et al.* (1995) puisqu'elle donnait des surfaces spécifiques accessibles à l'eau et déterminée par la méthode d'Harkins Jura (Harkins and Jura, 1944 ; Partyka *et al.*, 1979) de l'ordre de 80-100 m²/g. Cependant une étude sur une autre montmorillonite (la montmorillonite de Mostaganem) a montré qu'on pouvait accéder à des surfaces spécifiques encore plus fortes en fonction de l'humidité relative et comprise entre 110 m²/g (pour une HR proche de 10%) et 230 m²/g (pour une HR proche de 80%) (Médout-Marère, 1999 ; Medout-Marere *et al.*, 1998 ; Haouzi *et al.*, accepté). Notre valeur se situe donc bien entre les deux valeurs annoncées. On peut donc dire que la décomposition que nous proposons en deux types de porosités permet de représenter correctement la teneur en eau de l'argile. Cette décomposition permet de montrer que les valeurs obtenues par thermoporométrie sont tout à fait correctes, malgré les hypothèses de forme, de mécanisme,... Pour terminer, on peut également citer les résultats de Gailhanou (2005) qui montrent, par des études de capacité calorifique pour l'eau contenue dans le matériau, que deux transitions sont observées pour des températures de l'ordre de 160 K et 250 K. On retrouve donc bien la zone de transition de phase de l'eau observée à 250 K par calorimétrie et qui correspond bien à la zone d'influence de la porosité observée en thermoporométrie.

Les résultats de l'échantillon saturé au sodium étant validés, comment peut-on expliquer les différences existant entre les cations compensateurs qui ont été étudiés ? D'après les isothermes d'adsorption d'eau, les quantités d'eau adsorbées sont beaucoup plus importantes pour les cations Li et Na que pour les autres cations. Il faut donc atteindre des HR plus fortes pour détecter un signal. Pour les cations plus gros et plus structurant (comme le montrent nos résultats BJH à partir des isothermes d'adsorption d'azote), l'influence du cation se fait ressentir lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'eau dans la mésoporosité.

En outre, on peut dire que les transitions de phase qui se produisent aux faibles HR et qui donnent des températures de changement de phase correspondant à des tailles de pores proches de 1 nm ne peuvent pas correspondre avec des transitions de phase qui se produiraient dans l'espace interfoliaire. En effet, dans l'espace interfoliaire, l'eau ne gèle pas, car les mesures de conductivité électrique réalisées à basses températures ne montrent pas de modifications fortes de la conductivité électrique quand on passe de 0 à -120°C. Toutes les transitions de phase observées se produisent donc seulement pour la mésoporosité.

Les résultats de thermoporométrie sont donc très importants pour la compréhension de la séquence d'hydratation, mais peuvent aussi permettre de distinguer les différents types d'eau. Pour comprendre totalement la séquence d'hydratation des argiles, il est important de connaître le comportement des cations compensateurs dans la structure des argiles. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de conductivité électrique sur les différentes argiles.

3.2 Mobilité des cations et hydratation par mesures de conductivité électrique

Dans le premier chapitre de cette partie, nous avons mis en évidence l'influence du cation compensateur sur les molécules d'eau et sur leur localisation dans la structure multi-échelle. Pour comprendre la séquence d'hydratation des argiles, notamment l'influence du cation sur les positions des molécules d'eau et sur les différents gonflements possibles, il est nécessaire d'étudier comment les cations réagissent lorsque des molécules d'eau entrent dans la structure. Nous nous proposons de suivre la mobilité des cations par conductivité électrique tout au long de l'hydratation. Pour effectuer cette étude, nous avons tout d'abord validé les expériences de conductivité électrique, en s'assurant que les porteurs de charge que nous analysons sont bien les cations interfoliaires. Les expériences sont réalisées sur des

échantillons compactés. Ensuite, nous avons étudié différents états de l'argile, en fonction du taux d'hydratation : l'**état sec** déterminé par l'analyse thermique à vitesse contrôlée par l'échantillon (ATVC), l'**état totalement saturé** (ou supposé saturé en interfoliaire pour une HR égale à 97%) et des **états hydratés** intermédiaires.

Pour réaliser cette étude de conductivité, nous allons coupler les expériences d'ATVC (pour plus de détails sur la technique, se reporter à l'Annexe I) et les isothermes d'adsorption d'eau. Grâce à ce couplage, nous pouvons alors relier les températures de traitement aux humidités relatives.

3.2.1 Validation de la méthode pour les matériaux gonflants

Les expériences mises en place pour valider la technique expérimentale consistent à étudier deux composés ne contenant pas de cations compensateurs mobiles dans leur structure. Le but est de vérifier que les cations compensateurs sont bien les porteurs de charge responsables des courants électriques mesurés, et non pas les protons pouvant être également mobiles au cours de l'hydratation. Pour cela, nous avons étudié une chlorite quasiment pure et un mica. Les chlorites ne comportent pas de cation compensateur, mais seulement un feuillet qui permet de neutraliser la charge contenue dans le feuillet TOT (cf 1.2.1.1). Le mica étudié contient des cations compensateurs (essentiellement des cations K^+) mais ces cations compensateurs ne sont pas mobiles, puisqu'ils ne peuvent pas s'hydrater du fait des fortes charges électriques portées par le feuillet de mica. Ils ne peuvent donc pas participer à la conduction électrique.

Les expériences sont réalisées à l'état sec déterminé pour la chlorite et le mica à une température proche de 250°C, pendant 12 heures. Pour la comparaison, nous avons étudié la montmorillonite sodique dont l'état sec est défini pour une température de 200°C pendant 12 heures (Figure 3.11.). Dans tous les cas, l'échantillon est placé directement dans l'appareil de mesure et n'a pas à être déplacé.

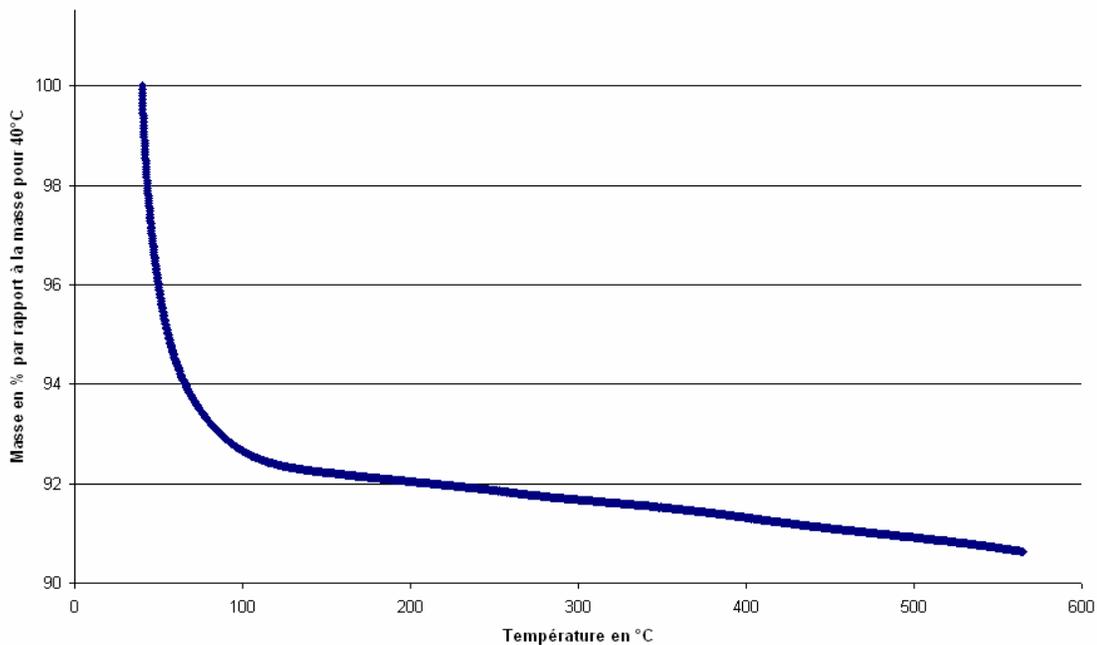
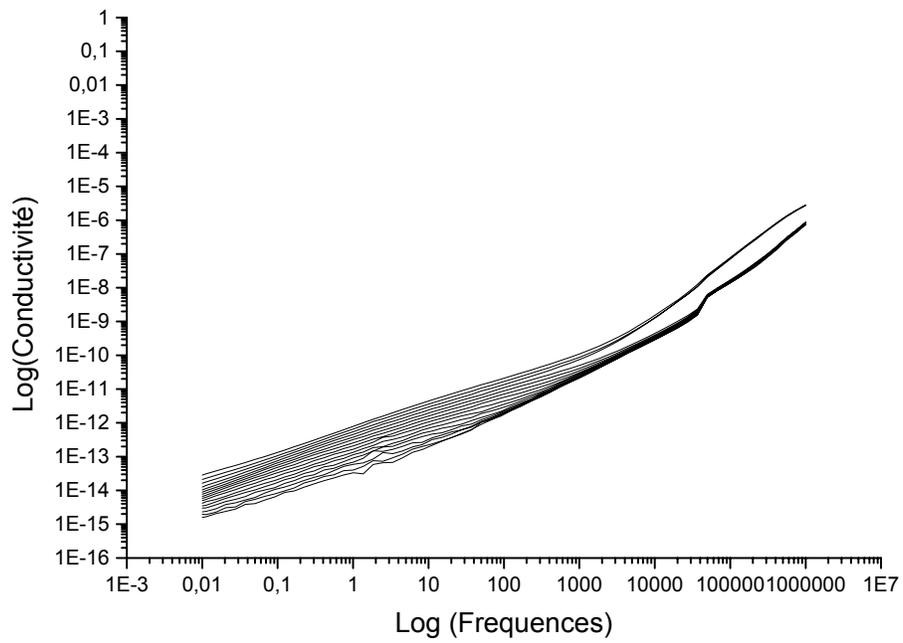


Figure 3.11. Courbe d'ATVC pour la Na-montmorillonite

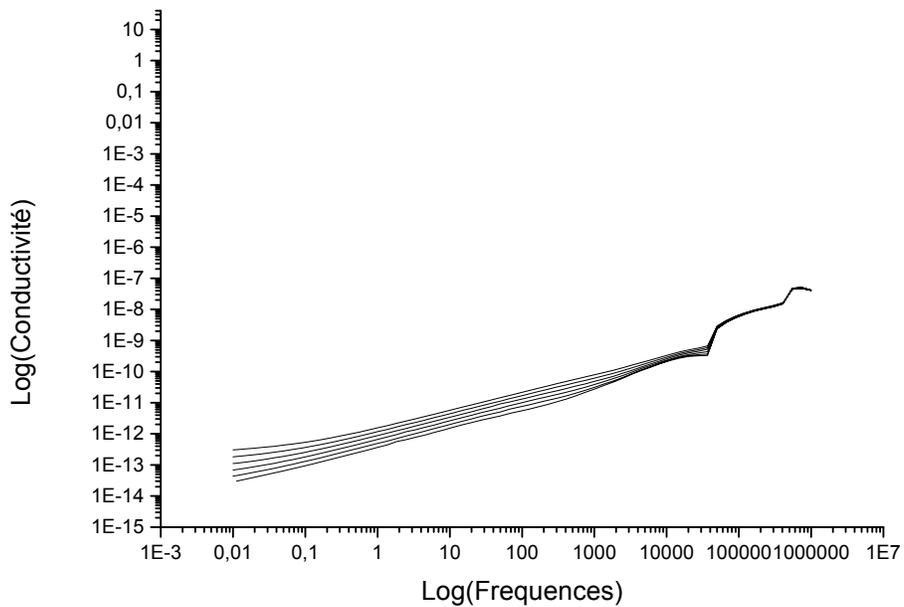
Sur la courbe d'ATVC (Figure 3.11.), on voit que vers 200°C, la courbe atteint un palier (on observe un ralentissement de la perte en eau) qui correspond à la perte d'eau totale ; le prochain palier correspond ensuite à la déshydroxylation du composé (autour de 500°C).

Les résultats que nous obtenons en conductivité électrique sont des courbes de conductivité en fonction de la fréquence. L'étude que nous menons est une étude énergétique, où l'on suit l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour déterminer une énergie d'activation par la théorie d'Arrhénius. Les résultats pour la chlorite, le mica et la montmorillonite sodique sont rassemblés dans la Figure 3.12, pour des températures comprises entre 200°C et 20°C par paliers de 10°C.

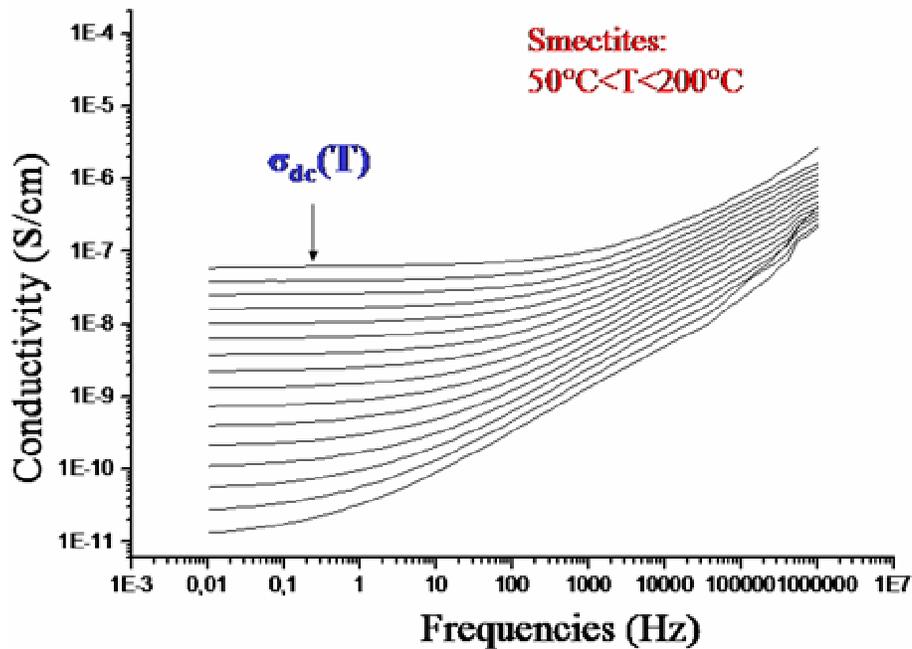


Courbe des résultats de conductivité électrique de la chlorite

Figure 3.12 Résultats des expériences de conductivité électrique pour la chlorite, le mica et la Na-Mont



Courbe des résultats de conductivité électrique du mica



Courbe de résultats de conductivité électrique pour la montmorillonite sodique

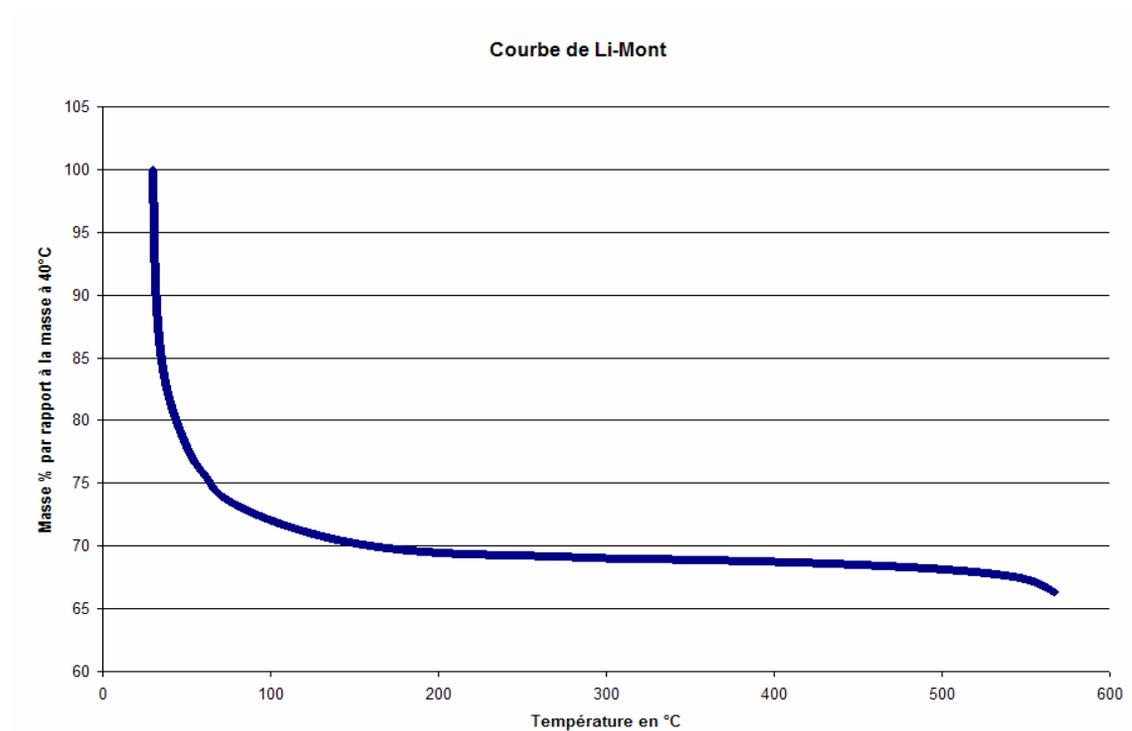
Résultats des expériences de conductivité électrique pour la chlorite, le mica et la Na-Mont (suite)

Pour la chlorite et le mica, minéraux non gonflants, la conductivité ne dépend pratiquement pas de la température, mais varie continûment avec la fréquence. En revanche, pour la montmorillonite Na, la conductivité atteint un palier à basse fréquence, fonction uniquement de la température. Pour les matériaux non gonflants, on observe simplement les charges de surface, qui produisent un courant proportionnel à la fréquence imposée au champ électrique. Par contre, pour la Na-Mont, un courant électrique est mesuré à l'état sec et est donc dû au mouvement des cations compensateurs. De tels courants électriques ont déjà été mesurés par d'autres auteurs (Calvet, 1972 ; Médout-Marère, 1998 ; Médout-Marère *et al.*, 2000). Pour pouvoir expliquer cette mobilité des cations à l'état sec, il faut invoquer une flexibilité des feuillets.

Ces premières expériences permettent donc de s'assurer que, dans les gammes de températures et de fréquences étudiées, seuls les mouvements des cations sont observés. On peut donc utiliser la technique de conductivité électrique pour suivre le comportement des cations en fonction de l'état d'hydratation des argiles.

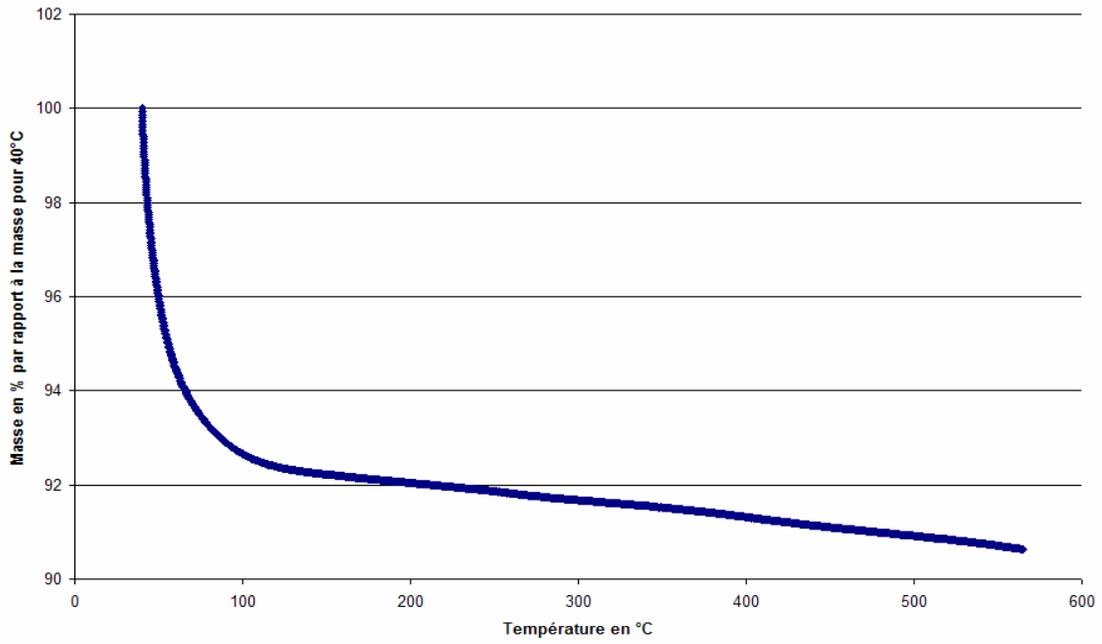
3.2.2 Etat sec

Définissons tout d'abord les caractéristiques de l'état sec. Les expériences d'ATVC sont réalisées pour fixer les températures de traitement nécessaire pour atteindre l'état sec. Les courbes d'ATVC sont données sur la : pour une meilleure visibilité, toutes les courbes sont tracées à partir de 40°C pour enlever une partie importante de l'eau libre, puisque nous nous intéressons seulement aux molécules d'eau liées.



Courbe d'ATVC pour Li-Mont

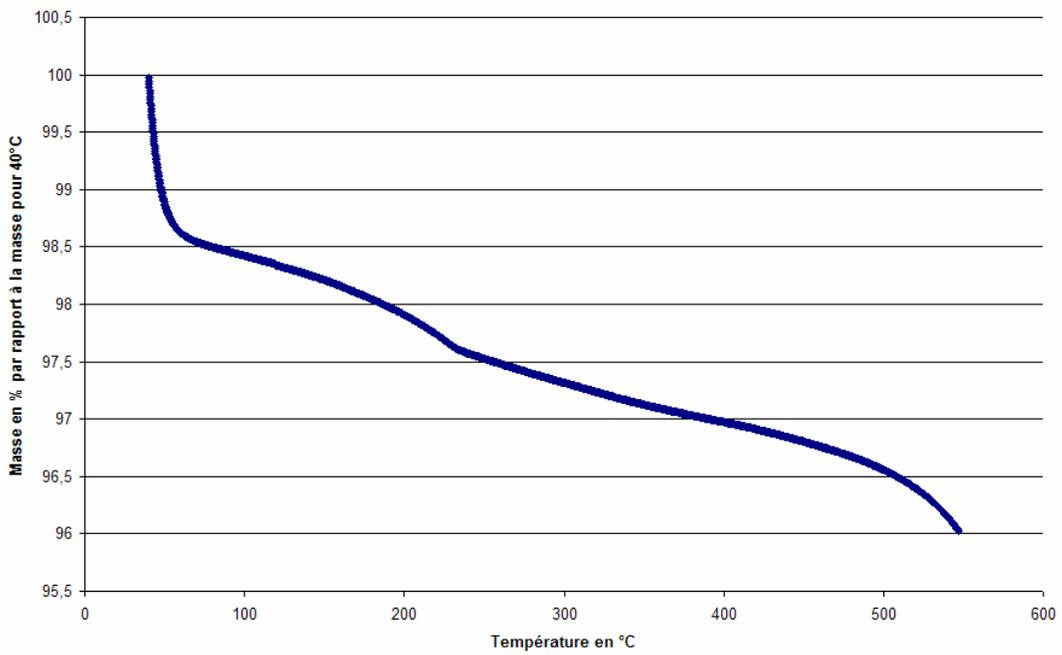
Courbe ATVC de Na-Mont



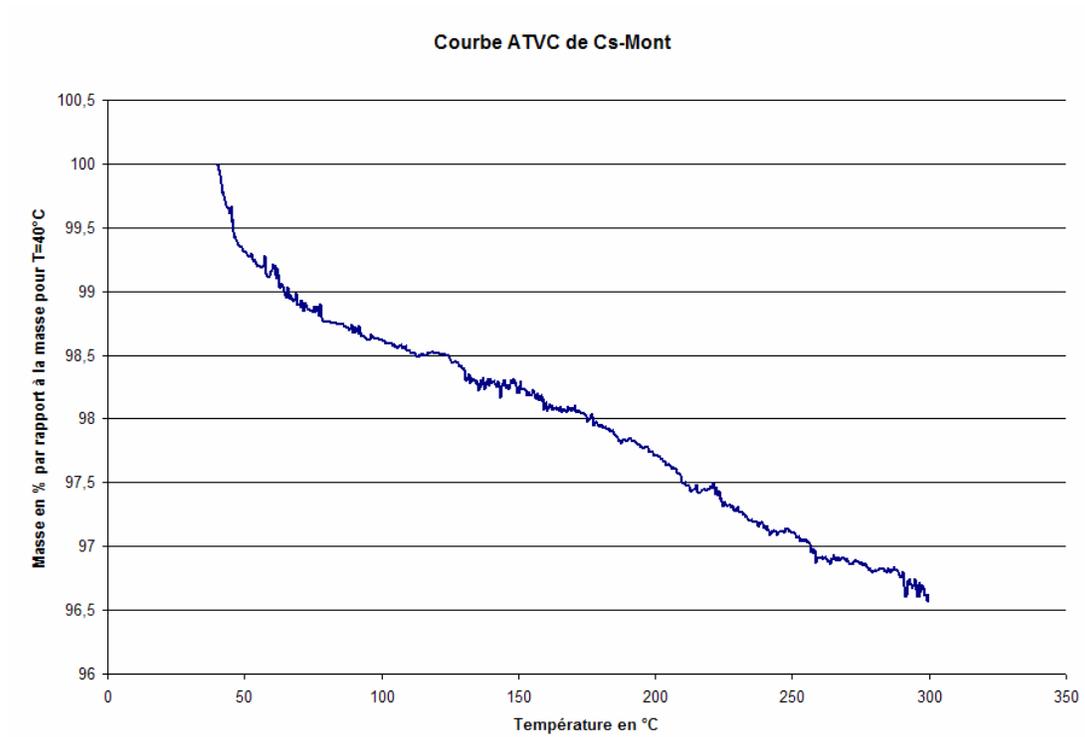
Courbe d'ATVC pour Na-Mont

Figure 3.13. Courbes d'ATVC des différents échantillons

Courbe ATVC pour la K-Mont

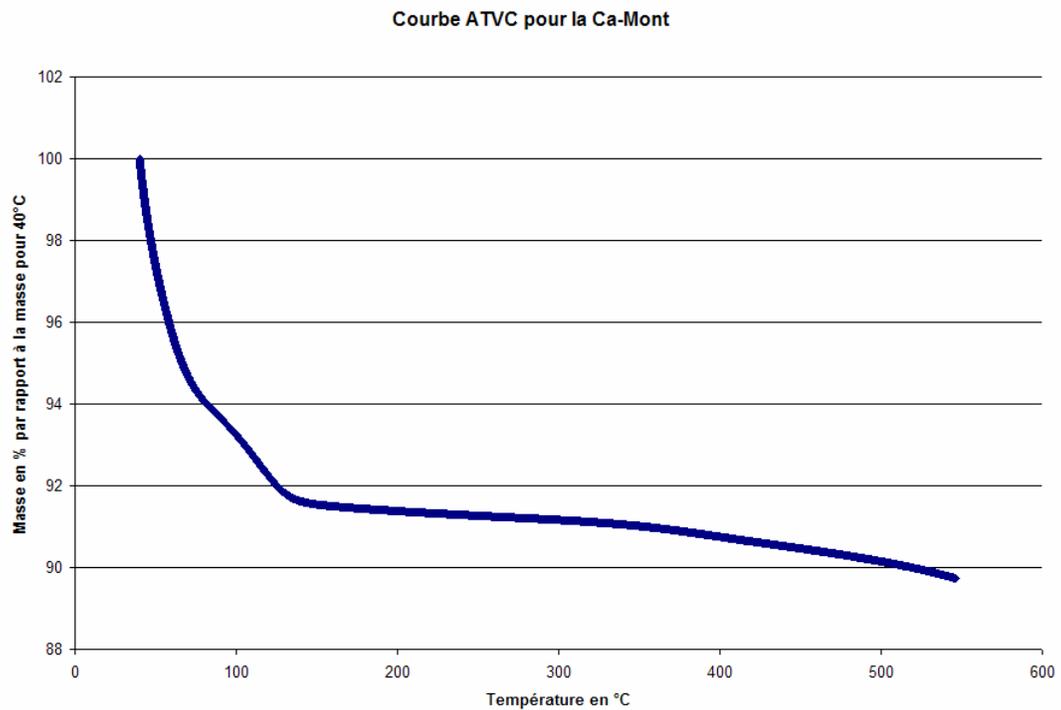


Courbe d'ATVC pour K-Mont

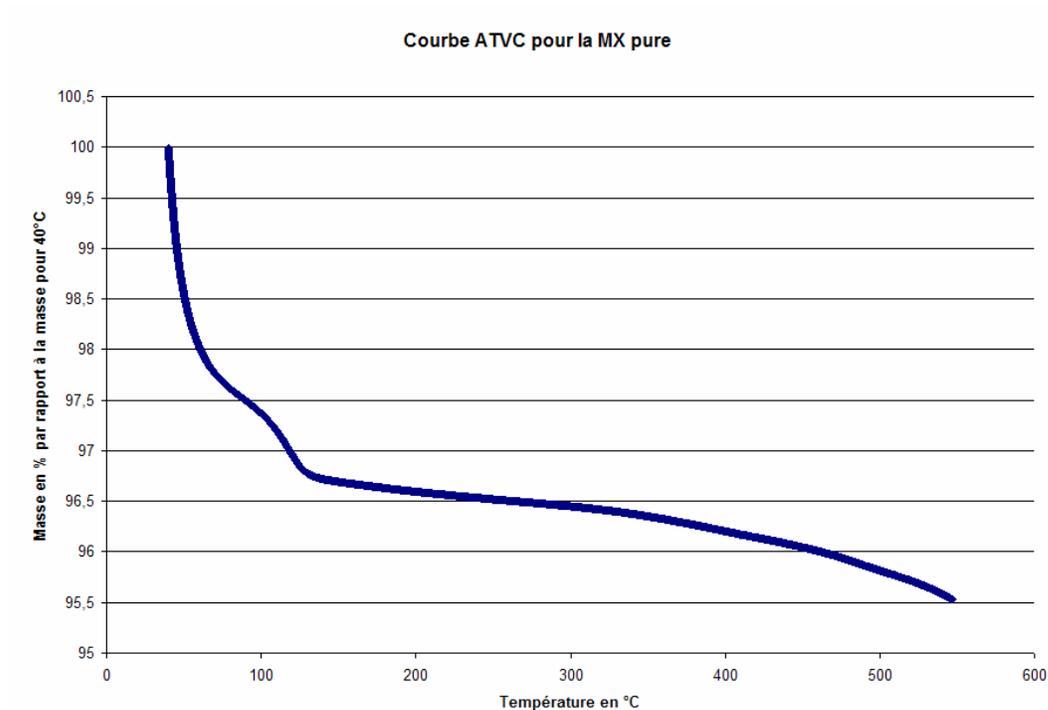


Courbe d'ATVC pour Cs-Mont

Courbes d'ATVC des différents échantillons (suite)



Courbe d'ATVC pour Ca-Mont



Courbe d'ATVC pour la montmorillonite MX80 mixte (Na/Ca)

Courbes d'ATVC des différents échantillons (suite)

Les expériences d'ATVC mettent en évidence que toutes les argiles, quelque soit le cation compensateur, sont dans un état proche de l'état sec lorsqu'elles sont soumises à des températures de traitement proches de 200°C. Les échantillons étudiés pour caractériser l'état sec sont donc tous soumis à un traitement thermique de 200°C pendant 12 heures.

Pour ces expériences, nous avons étudié plusieurs facteurs : (1) l'influence du cation compensateur et (2) l'influence de la position de la substitution. Nous avons donc également réalisé des mesures de conductivité électrique sur une beidellite contenant naturellement les deux cations Na et Ca (Moro), décrite dans la thèse de Coulon (1987). Les résultats sont répartis dans la Tableau 3.2. :

	MX80	Moro
Li	1,12	1,19
Na	1,02	1,18
K	0,89	0,88
Cs	0,82	
Ca	0,73	1,05
Pure	0,8	1,15

Tableau 3.2. Energies d'activation (en eV) des cations dans les argiles homoioniques et mixte (Na/Ca) pour la montmorillonite et la beidellite

L'évolution de l'énergie d'activation des cations peut être analysée en étudiant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du rayon du cation compensateur (Figure 3.14.).

L'énergie d'activation de saut de cation pour les montmorillonites diminue avec l'augmentation du rayon du cation. Pour la beidellite, on observe la même tendance, et l'énergie d'activation nécessaire pour déplacer les cations Li et Na est à peu près équivalente.

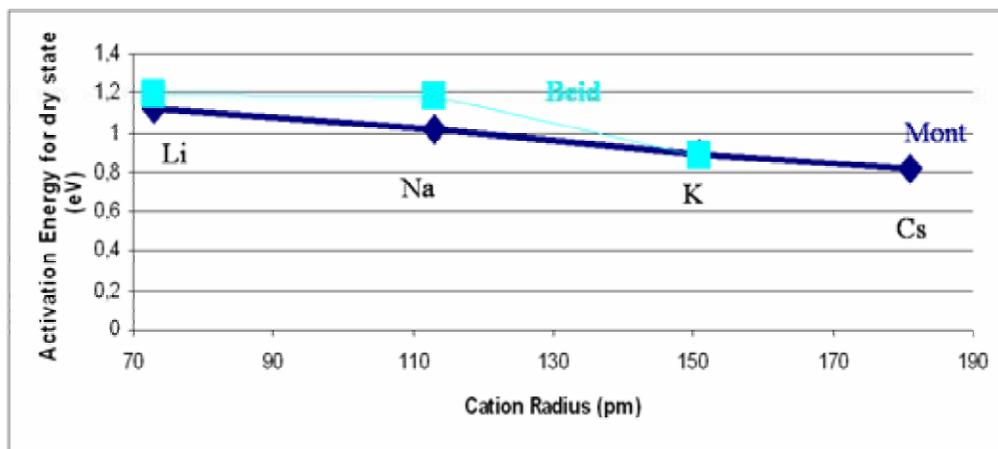


Figure 3.14. Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction du cation compensateur et en fonction de la position de la charge

L'interprétation possible des résultats des énergies d'activation de l'état sec est la suivante : pour les cations alcalins, plus le cation est gros et plus il est facile de rendre mobile ce cation. Ainsi les cations Li et Na, pour les montmorillonites et pour les beidellites, sont

beaucoup moins mobiles que les gros cations, tels que K et Cs. Cette évolution montre que les petits cations peuvent rentrer dans la cavité hexagonale et se rapprocher fortement de la substitution. Cette position crée alors de fortes interactions électrostatiques, qu'il faut ensuite vaincre pour permettre au cation de se déplacer dans la structure. Les gros cations, eux, ne peuvent pas rentrer dans la structure, ce qui rend l'énergie d'activation de saut du cation plus faible. Cette interprétation est corrélée à l'expérience, notamment par les mesures de l'espacement interfoliaire : pour Li et Na, on trouve à l'état sec des valeurs très faibles proches de la valeur théorique attendue (9.6Å) pour laquelle les deux feuillets sont collés, alors que pour K et Cs, on trouve des distances interfoliaires plus fortes (respectivement 10.6Å et 11.6Å) (Calvet, 1972 ; Ferrage, 2004 ; Sato *et al.*, 1992). Pour Ca, l'énergie d'activation de saut du cation est du même ordre de grandeur que celle de Cs, alors que son rayon est du même ordre de grandeur que Na. Il semble que le cation compensateur Ca ne puisse cependant pas rentrer dans la cavité hexagonale (Ferrage, 2004).

Pour la comparaison entre la montmorillonite et la beidellite, la différence énergétique est relativement faible pour les gros cations (K et Cs) mais plus prononcée pour les cations Na. On peut penser que le comportement des cations est à peu près équivalent entre les deux composés et donc les cations interfoliaires suffisamment petits pour s'insérer dans la cavité hexagonale rentreront à l'intérieur de la structure. Pour confirmer ce point, il faudrait comparer avec des valeurs d'espacement interfoliaire sur la beidellite.

Les valeurs d'énergie d'activation pour l'argile pure (Na/Ca) sont intermédiaires entre les résultats obtenus pour les argiles homoioniques. Généralement, en conductivité électrique, on voit le porteur de charge le plus rapide. Dans notre cas, ce devrait être le sodium. Toutefois, les énergies d'activation calculées par traitement d'Arrhénius sont plus faibles que pour l'argile sodique. Il s'ensuit que le cation compensateur Na est donc fortement influencé par la présence du cation Ca : il est possible que la présence de Ca permettent à Na de franchir plus facilement la barrière de potentiel, grâce à la propriété de gonflement de l'argile. La mobilité des cations est donc fortement influencée par la présence d'autres cations dans l'espace interfoliaire et également par la capacité de gonflement.

Il apparaît déjà clairement une différence de comportement entre les montmorillonites et les beidellites, ainsi qu'une différence de comportement en fonction des cations. L'effet de la substitution joue donc un rôle très important sur la mobilité des cations et donc sur leur accessibilité pour les molécules d'eau. En effet, pour un type d'argile donnée, l'évolution de

la différence énergétique dépend de l'interaction existant entre le feuillet et le cation et notamment de la distance de liaison, de son pouvoir polarisant du cation et de sa charge.

On peut donc confirmer que le cation va jouer un rôle important dans l'hydratation des argiles, au niveau énergétique et au niveau mécanistique, car tous les cations n'ont pas la même position dans la structure (Calvet, 1972).

En résumé, la mobilité des cations à l'état sec apparaît d'autant plus grande que ces cations sont gros.

3.2.3 Etat saturé

Ceci n'est pas sans incidence sur l'hydratation, car l'hydratation d'un cation est d'autant plus aisée qu'il est accessible et mobile. Les cations Li et Na sont les cations les moins accessibles dans la structure et les mésopores des argiles saturées par ces cations sont les mésopores qui s'hydratent le plus tôt en HR.

Nous avons donc réalisé des expériences pour l'état saturé en eau. Nous avons placé les échantillons dans une enceinte saturée à 97%HR, en supposant que cet état correspond à la saturation des espaces interfoliaires. Après équilibrage de l'humidité relative pour les échantillons, sous forme de pastilles, pendant deux mois, nous plaçons les échantillons directement dans l'appareil. Nous réalisons ensuite les mesures de conductivité en fonction de la fréquence pour différentes températures. Lors d'études précédentes sur les zéolites (Devautour *et al.*, 2001), il a été montré qu'il fallait réaliser les mesures de conductivité pour des températures assez basses par rapport à la température d'équilibre (ici 25°C). Nous avons donc réalisé les mesures pour des températures allant de -120°C à 0°C.

	Etat sec (eV)	Etat hydraté (eV)
Li	1.12	0,9
Na	1.02	0,9
K	0,89	0,74
Ca	0.73	0,74
Cs	0.82	0.8
Pure	0.8	0,9

Tableau 3.3. Energies d'activation de saut de cation obtenues par conductivité électrique pour la montmorillonite saturée par des alcalins et pour le composé purifié naturel

La courbe donnant l'évolution est donc la suivante :

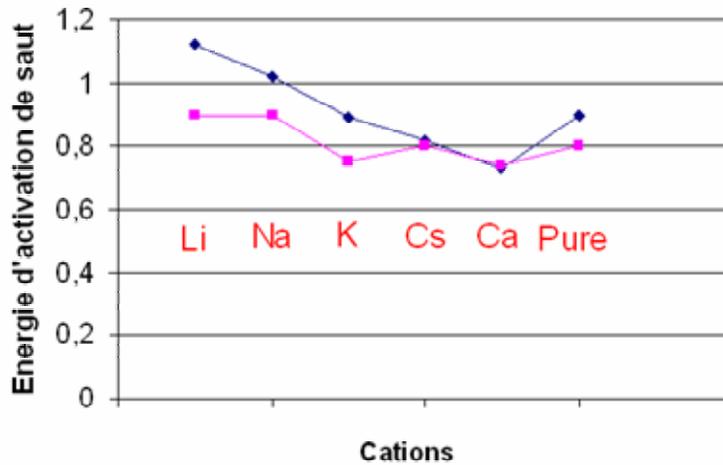


Figure 3.15. Comparaison entre les énergies d'activation des cations à l'état sec (en bleu) et à l'état saturé (en rose) pour la montmorillonite

Une première remarque peut être faite : pour tous les cations, l'énergie d'activation de saut de cation est inférieure pour l'état saturé que pour l'état hydraté (Figure 3.15. et Tableau 3.3.). On obtient donc que, lorsque l'argile s'hydrate, les mouvements des cations sont facilités. Les interactions existant entre le cation et la surface sont donc moins fortes, car le cation présente une ceinture d'hydratation. Les cations pour l'état totalement saturé sont séparés de la surface par des molécules d'eau. Toutefois l'influence de l'hydratation n'est pas la même pour tous les cations : la mobilité des cations en fonction de la teneur en eau dépend de la nature du cation.

Sur la Figure 3.15., on observe que les petits cations (Li, Na et K) sont fortement influencés par la présence de molécules d'eau : l'énergie d'activation de saut de cation est beaucoup plus basse pour l'état saturé que pour l'état sec. Par contre pour les gros cations alcalins et pour Ca, l'influence de l'état d'hydratation est quasiment nulle : les deux énergies d'activation pour l'état sec et l'état saturé sont proches. En fait, il semble que la différence entre les deux énergies d'activation diminue avec l'augmentation du rayon du cation. Lorsque le rayon du cation est petit, son énergie d'hydratation est plus forte et le cation s'hydrate plus (Gerschel, 1995).

Lors de l'hydratation des petits cations alcalins (Li et Na), que les cations sortent du site hexagonal et l'énergie d'activation de saut de cation diminue fortement lors du passage de l'intérieur de la cavité hexagonale à l'espace interfoliaire. Pour les gros cations (Cs et Ca), les cations compensateurs sont déjà dans l'espace interfoliaire et en plus, le gonflement

interfoliaire est limité et ne permet pas aux cations compensateurs, entourés de leur ceinture d'hydratation, de pouvoir se mouvoir aussi facilement entre les feuillets.

3.2.4 Etats intermédiaires

Pour cette étude, nous avons utilisé les cations suivants : Li, Na et K qui présentent de fortes évolutions entre l'état sec et l'état saturé, et Ca qui présente une faible réponse en terme de mobilité pour des états d'hydratation très différents et qui est présent dans le composé naturel. Pour pouvoir mener à bien cette étude, nous devons relier les teneurs en eau, l'humidité relative et les températures de traitement. Pour cela, nous couplons les résultats obtenus par ATVC et les courbes des isothermes d'adsorption (Tableau 3.4).

Lors des traitements thermiques, nous effectuons un chauffage à une température T pendant environ 1 heure, avant de faire les expériences. En outre, nous partons toujours de l'état saturé, puis nous élevons la température pour passer à un état moins hydraté. :

Température de traitement (°C)	Masse d'eau	Masse d'eau/masse d'argile (en mg/g d'argile)	HR
20	50,971	2572,827	100
40	3,573	180,363	20
60	1,925	97,147	10
150	0,342	17,238	3
200	0,126	6,361	0
300 (état sec)	0		0

Correspondance entre température de traitement et humidité relative pour Li-Mont

Température de traitement (°C)	Masse d'eau	Masse d'eau/masse d'argile (en mg/g d'arg.)	HR
20	107,417	6022,494	100
40	1,614	90,497	70
60	0,543	30,427	29
80	0,305	17,072	18
110	0,159	8,915	11
200	0,071	3,992	3
300 (état sec)	0		

Correspondance entre température de traitement et humidité relative pour Na-Mont

Température de traitement (°C)	Masse d'eau	Masse d'eau par masse d'argile (en mg/g d'argile)	HR
20	90,361	5449,985	100
40	0,452	27,237	21
60	0,221	13,341	5
140	0,160	9,614	1
200	0,100	6,055	0
300 (état sec)	0		

Correspondance entre température de traitement et humidité relative pour K-Mont

Température de traitement (°C)	Masse d'eau	Masse d'eau par masse d'argile (en mg/g)	HR
20	22,615	1004,415	100
40	2,178	96,723	28
60	1,130	50,169	11
120	0,265	11,752	1,5
170	0,074	3,273	0,4
200	0,053	2,349	0

Correspondance entre température de traitement et humidité relative pour Ca-Mont

Tableau 3.4. Lien entre les températures de traitement thermique et les humidités relatives pour toutes les montmorillonites

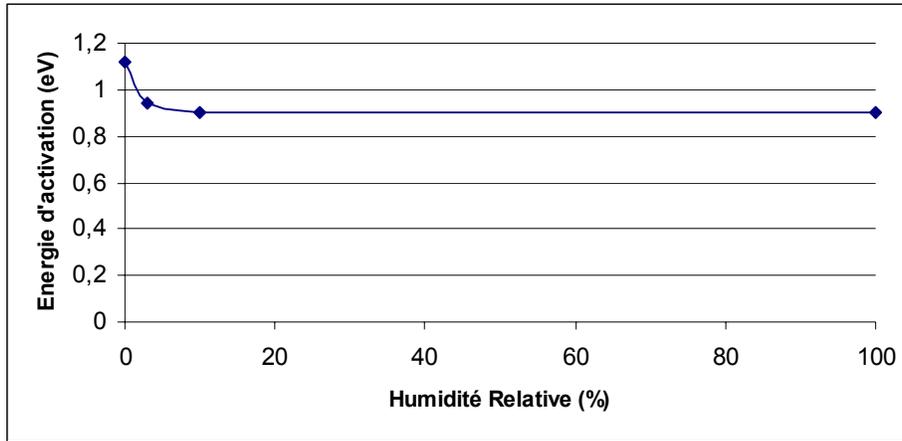
Température de traitement (°C)	Masse d'eau	Masse d'eau/masse d'argile (en mg/g d'argile)	HR
20	14,226	545,257	100
40	0,959	36,742	48
70	0,354	13,580	28
100	0,248	9,494	18
130	0,088	3,373	3
200	0,039	1,502	1
300 (état sec)	0		

Correspondance entre température de traitement et humidité relative pour la montmorillonite mixte (Na/Ca)

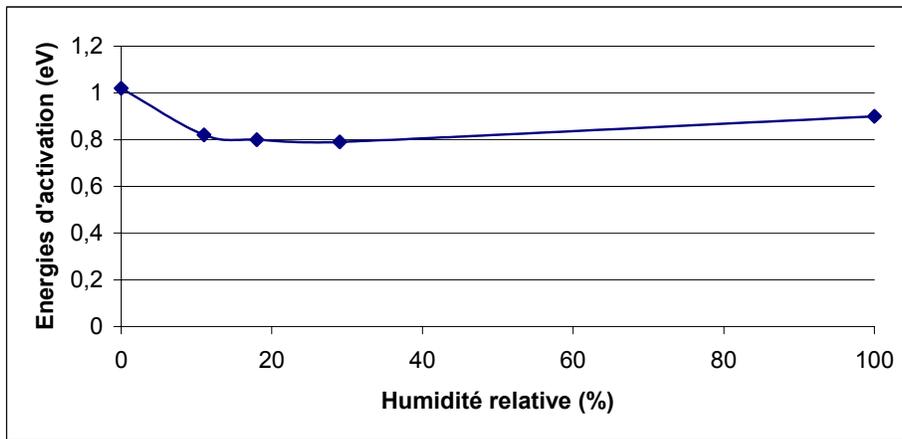
Lien entre les températures de traitement thermique et les humidités relatives pour toutes les montmorillonites (suite)

Les valeurs de masse déterminées à 20°C sont obtenues par ATVC. Elles correspondent souvent à des valeurs supérieures à celles déterminées par les isothermes d'adsorption. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons saturé les échantillons directement dans le creuset utilisé pour les expériences d'ATVC (eau résiduelle sur la coupelle, malgré les précautions prises pour essuyer la coupelle). Toutefois, cela n'a que peu d'influence, puisque pour cette valeur, nous considérons que nous sommes à saturation, donc à une HR de 100%. Le lien entre les traitements thermiques et les humidités relatives, nous permettent de représenter les énergies d'activation obtenues pour chacun de nos composés en fonction des conditions d'humidité relative (Tableau 3.4). Les conditions sont choisies en étudiant les points d'inflexion apparaissant sur les courbes d'ATVC. Ainsi on étudie les composés suivants :

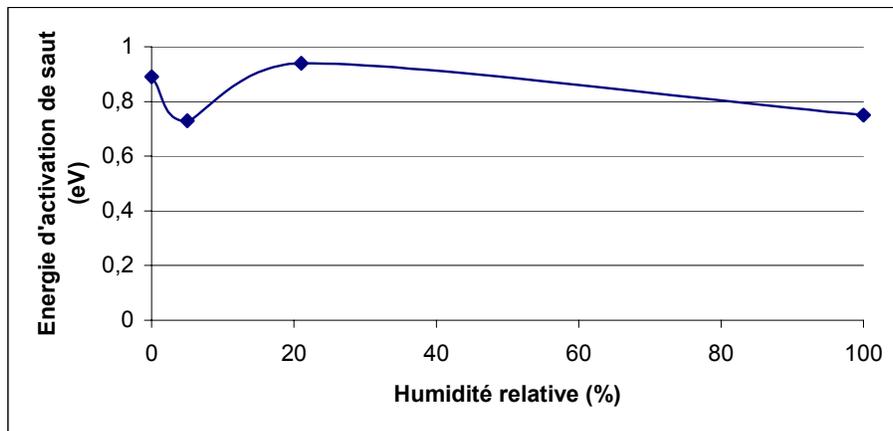
- Pour Li : les points clés apparaissent à 20°C (point correspondant à la température de la salle et à l'état saturé), 60°C et 150°C
- Pour Na : 20°C, 60°C, 80°C et 110°C
- Pour K : 20°C, 40°C et 60°C
- Pour Ca : 20°C, 60°C, 120°C et 170°C
- Pour le composé mixte : 20°C, 60°C, 100°C et 130°C



Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour Li-Mont

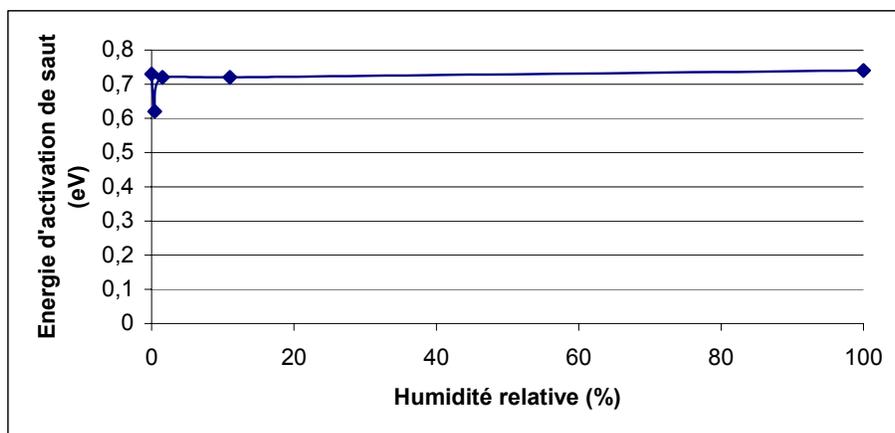


Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour Na-Mont

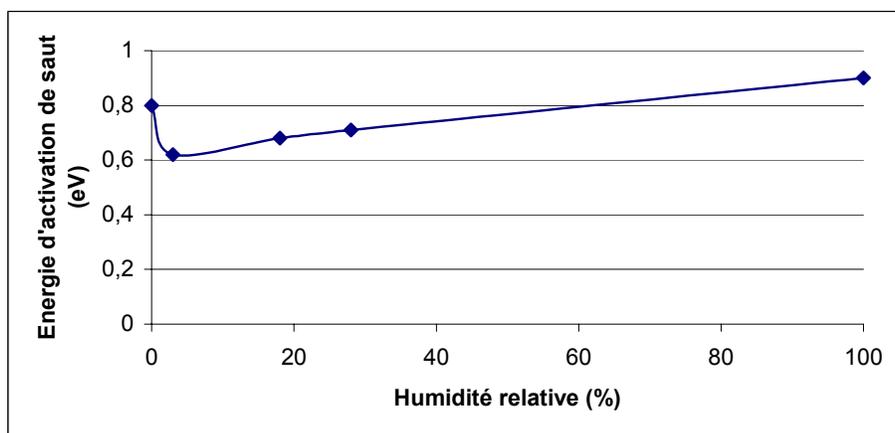


Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour K-Mont

Figure 3.16. Energies d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour les différentes argiles homoioniques et pour l'argile mixte étudiées



Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour Ca-Mont



Evolution de l'énergie d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour la montmorillonite purifiée mixte Na/Ca.

Energies d'activation de saut de cation en fonction de l'humidité relative pour les différentes argiles homoioniques et pour l'argile mixte étudiées (suite)

On observe que l'énergie d'activation de saut de cation ne varie pas de manière linéaire (Figure 3.16). Deux évolutions nous semblent caractéristiques : la première est la décroissance initiale de l'énergie d'activation de saut observée pour tous les cations, et la seconde est une remontée de cette énergie pour les gros cations et un palier pour les cations plus petits. Pour les petits cations interfoliaires (comme Li et Na), on observe une diminution de l'énergie d'activation de saut de cation pour des humidités relatives comprises entre 0 et 30% pour le sodium et 0 et 100% pour le lithium. Pour les cations plus gros (comme K), on observe également une diminution de l'énergie d'activation de saut de cation pour des humidités relatives comprises entre 0 et 10%, puis à nouveau une augmentation jusqu'à

environ 30% et une diminution de l'énergie jusqu'à 100%. Pour Ca, la même chose est observée, mais la diminution se produit aux très basses humidités relatives, entre 0 et 3%, puis on note une remontée rapide autour de 5% et plus lente ensuite jusqu'à 100% HR.

Comment peut on interpréter ces résultats et notamment la baisse d'énergie d'activation du départ ? Deux possibilités de réponse s'offrent à nous : (1) le mécanisme de gonflement de l'espace interfoliaire donne la possibilité au cation de bouger plus facilement et l'énergie d'activation liée au déplacement du cation est donc plus faible, (2) l'hydratation des cations leur permet de se détacher de la structure du feuillet et donc d'être moins fortement liés aux feuillets, ce qui a également pour effet de diminuer l'énergie d'activation de saut de cation déterminée par conductivité électrique. Il semble que l'humidité relative de fin d'abaissement de l'énergie d'activation de saut de cation soit liée au cation compensateur. Elle est donc liée à la séquence de l'hydratation, puisque l'on a vu que cette dernière variait en fonction du cation compensateur considéré. Les deux paramètres (gonflement et hydratation des cations) jouent donc un rôle dans la mobilité des cations. En effet, pour Ca et K, nous avons vu précédemment que l'espace interfoliaire se remplissait d'eau avant l'espace mésoporeux et que le gonflement était limité.

L'interprétation des mesures de conductivité électrique en termes de migration des cations et donc en termes de processus régis par les lois d'Arrhénius n'est rigoureuse que pour les états pour lesquels le cation reste attaché au feuillet. Cette condition est remplie pour le cas des gros cations qui ne peuvent pas trop se détacher du feuillet, même pour les fortes humidités relatives, alors que pour les petits cations, le détachement peut être total dès que la ceinture d'hydratation est complète. Toutefois, comme les résultats sont reproductibles pour tous les cations, il paraît correct de considérer que l'interprétation que nous avons faite des résultats de conductivité s'applique pour tous les cations et donc que l'augmentation de l'énergie d'activation du saut de cation est réelle. D'autres études (Cadène et al., 2005) tentent d'expliquer les différentes variations de conductivité électrique en fonction des mouvements moléculaires des cations, des molécules d'eau et des polarisations des grains. On peut ajouter que les interprétations réalisées sur les expériences de conductivité électrique ne prennent pas en compte la possibilité d'avoir plusieurs porteurs de charge, comme par exemple le proton des molécules d'eau adsorbée. Notre interprétation ne prend en compte qu'un seul type de porteur de charge : les cations compensateurs. Pourtant on ne peut pas exclure la possibilité que la remontée de l'énergie d'activation est due à l'existence d'autres porteurs de charge.

3.2.5 Influence du gonflement, de la position et de la charge du cation : interpretations

Les résultats obtenus par mesure de la conductivité montrent que la position du cation dépend de la charge du cation et de l'état d'hydratation de l'argile.

A l'état sec, les petits cations alcalins (Li et Na) se trouvent dans le site d'accueil, profondément ancrés dans la structure. Les gros cations qui ne peuvent pas entrer dans la cavité hexagonale ne nécessitent pas une forte énergie d'activation pour permettre aux cations de diffuser, pour les très faibles humidités relatives. On observe donc la succession de mobilité suivante pour les alcalins : $Li, Na > K > Cs$. Le comportement du cation Ca se rapproche du comportement du potassium. L'influence de la position de la substitution n'est pas forte pour l'état sec quand on compare une montmorillonite et une beidellite (Moro).

L'évolution de la mobilité des cations compensateurs a également été mesurée en fonction de l'HR. Alors que toutes les courbes de DRX montrent que lorsqu'on augmente l'HR, on augmente la distance interfoliaire d_{001} , la conductivité électrique, elle, diminue, puis remonte pour tous les cations. La diminution de l'énergie d'activation de saut de cation peut être due à deux phénomènes qui se produisent en même temps : l'augmentation de l'espace interfoliaire et l'hydratation du cation. Pour déterminer l'importance de ces deux processus, nous allons analyser pour chaque cation : (1) l'espacement interfoliaire obtenu par les mesures de DRX et (2) la calorimétrie d'adsorption obtenue lors de la réalisation des isothermes d'adsorption. Les informations apportées par la calorimétrie d'adsorption permettent de déterminer les gammes de HR pour lesquelles les processus d'hydratation sont les plus forts. Dans cette partie, nous mettons en relation les résultats de conductivité électrique, de calorimétrie d'adsorption et de DRX (issus des résultats de Ferrage(2004)).

Pour Li :

L'évolution de la distance interfoliaire pour la montmorillonite saturée Li est liée à l'évolution de l'énergie d'activation de saut des cations : pour les faibles HR (comprises entre 0% et 10%), la distance interfoliaire augmente de 10 Å (0 couche d'eau) à 12 Å (1 couche d'eau), ce qui provoque une diminution de l'énergie d'activation à cause de la forte hydratation (obtenue à partir des courbes de calorimétrie d'adsorption). Pour les HR comprises entre 10 et 60%, on observe un palier pour la distance d_{001} et un palier des valeurs

d'énergie d'activation. De même pour des HR > 60%, la distance interfoliaire augmente, mais l'hydratation se poursuit, ce qui implique une faible évolution de l'énergie d'activation de saut. On peut donc interpréter les résultats de la façon suivante :

- Pour les faibles HR, l'hydratation des cations permet la sortie du cation compensateur de son site d'accueil proche de la substitution et l'ouverture de l'espacement interfoliaire offre un plus grand volume libre pour la diffusion des cations. Les deux phénomènes provoquent la diminution de l'énergie d'activation de saut du cation.
- Aux plus hautes HR, on observe un palier en DRX et une faible hydratation, ce qui ne modifie pas la mobilité des cations de manière significative. On hydrate ensuite les cations pour une deuxième couche (ce qui nécessite l'ouverture des feuillets). Il est donc possible, qu'avant l'ouverture des feuillets à un espacement interfoliaire correspondant à deux couches d'eau, on ait une augmentation de l'énergie d'activation. Toutefois, nous n'avons pas de valeurs de conductivité électrique pour les HR proches de 60%.

Pour Na :

De la même manière que pour Li, nous avons une évolution sensible à l'espacement interfoliaire pour l'état sec et les très basses HR, puis sensible à l'ouverture des feuillets, mais aussi à l'hydratation des cations. Pour les faibles HR, entre 0 et 20%, on observe une augmentation de la distance interfoliaire et une diminution de l'énergie d'hydratation : il résulte que le cation s'hydrate, sort de sa cavité hexagonale et peut ensuite diffuser dans l'espace interfoliaire. Pour les HR intermédiaires (entre 20 et 30%), l'espacement interfoliaire n'évolue quasiment pas et le dégagement énergétique, mettant en évidence le phénomène d'hydratation, est faible, ce qui signifie que l'hydratation se produit dans l'interfoliaire, mais l'on n'observe pas d'évolution de l'énergie d'activation de saut de cation. L'effet de l'hydratation qui permet aux cations de se libérer des interactions avec le feuillet et la faible évolution de l'espace libre dans l'interfoliaire impose une faible évolution de l'énergie d'activation. Pour des HR supérieures à 30%, la distance interfoliaire augmente et l'hydratation se produit (dégagement de chaleur plus fort en moyenne que précédemment), ce qui provoque une augmentation de l'énergie d'activation pour le cation Na

Pour K :

Pour les faibles humidités relatives (entre 0 et 20%), on observe un palier en DRX et un dégagement énergétique, qui traduit une hydratation de la structure pour l'échelle mésoscopique. Il s'ensuit que l'énergie d'activation de saut de cation commence par diminuer (entre 0 et 10%) puis réaugmente ensuite (entre 10 et 20%). Pour les HR plus fortes (entre 20 et 100%), on note une augmentation de la distance interfoliaire et une diminution de l'énergie d'activation. Le gonflement interfoliaire permet donc aux cations de se déplacer plus facilement dans l'espace interfoliaire, après avoir été hydraté suffisamment pour diminuer les interactions cation-feuillet.

Pour Ca :

Pour les faibles HR (0-10%), on observe encore une fois une forte hydratation et une augmentation de la distance interfoliaire, ce qui implique une diminution de l'énergie d'activation. Pour les HR supérieures (entre 10 et 20%), la distance interfoliaire augmente toujours (pour atteindre des valeurs proches de celles à deux couches d'eau), mais l'hydratation est elle aussi très forte, ce qui impose aux cations plus de difficultés pour se déplacer dans l'espace interfoliaire. Pour des HR supérieures à 20%, la courbe de DRX donne un palier, ce qui impose une augmentation de l'énergie d'activation.

Pour le composé mixte :

Pour les faibles HR (0-10%), la diminution de l'énergie d'activation peut s'interpréter comme précédemment, par une forte hydratation (observée sur la courbe de calorimétrie d'adsorption), puis, pour des HR comprises entre 10 et 100%, on note une augmentation de l'énergie d'activation malgré une augmentation de la distance interfoliaire et le fait que le dégagement de chaleur soit relativement modéré. Le cation étudié en conductivité est le cation Na (cation qui se déplace a priori le plus rapidement). Si l'on compare le composé mixte avec les deux composés homoioniques Na et Ca, on s'aperçoit que le comportement est influencé par le cation Ca (structurant fortement l'argile). En outre, les valeurs d'énergie d'activation par conductivité électrique déterminées pour le composé mixte sont faibles et plus proches de celles déterminées pour les ions Ca.

Pour conclure, les résultats de conductivité électrique montrent la forte influence du gonflement et de l'hydratation sur la mobilité des cations et qu'il faut donc tenir compte de la nature du cation compensateur dans la prédiction de la conductivité des cations et notamment

dans les propriétés de rétention des ions au sein du stockage des déchets radioactifs. En plus, l'étude du composé mixte montre que l'interaction existant entre les différents cations présents dans la structure complique la prévision du comportement de l'argile au cours de l'hydratation.

3.3 Etablissement de la séquence d'hydratation

3.3.1 Séquence d'hydratation pour Li et Na

La séquence d'hydratation que nous proposons est la suivante (cf Figure 3.17.) :

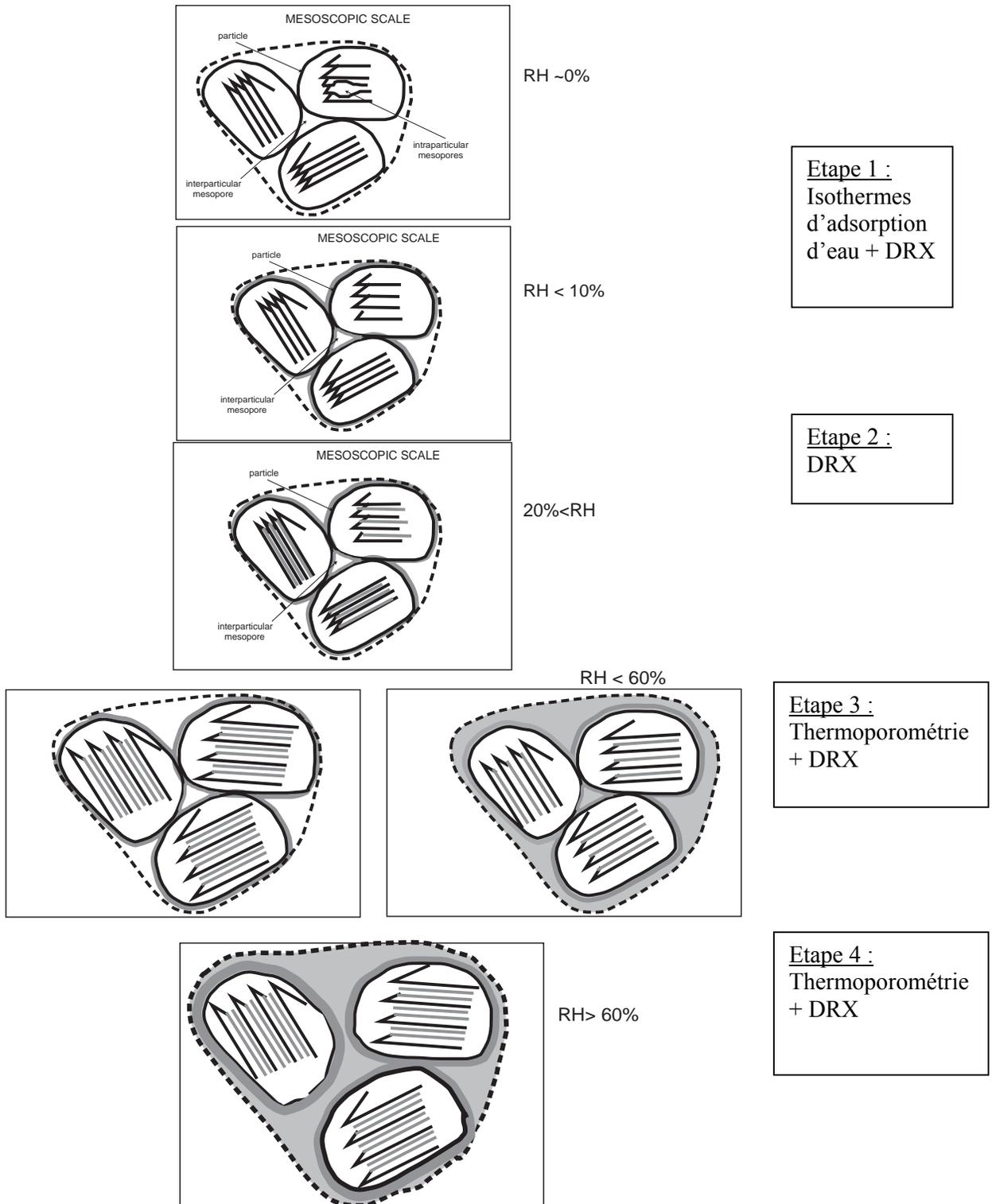


Figure 3.17. Séquence de l'hydratation des montmorillonites sodiques et lithiques

1) Hydratation des surfaces externes des mésopores :

Les espaces mésoporeux sont les premiers à s'hydrater. En effet, l'étude des courbes DRX et des isothermes d'adsorption montrent que l'argile s'hydrate alors que l'espacement interfoliaire ne s'ouvre pas (Bérend, 1991). Il en est de même pour l'argile saturée par des cations Li. En plus, l'exploitation des isothermes d'adsorption par la méthode BET montre que les constantes BET déterminées pour les mésopores des argiles sodiques et lithiques sont plus fortes que celles déterminées pour les espaces interfoliaires (cf Annexe III sur les isothermes d'adsorption). Cette observation, en accord avec la littérature (Berend, 1991 ; Gailhanou, 2005) signifie que l'espace mésoporeux s'hydrate plus facilement et apporte une certaine stabilité au niveau énergétique. L'hydratation de l'espace mésoporeux permet un abaissement énergétique du système « argile ». Cette première étape semble être en désaccord avec le fait que les composants les plus réactifs de l'argile vis-à-vis de l'eau sont les cations compensateurs contenus en grande majorité dans l'espace interfoliaire.

Comment comprendre cette apparente contradiction ? Le premier point à souligner est que les cations compensateurs qui sont présents essentiellement dans l'espace interfoliaire ne sont pas facilement accessibles au départ de l'hydratation, *i.e.* quand les espaces interfoliaires sont fermés. Une partie de ces cations reste toutefois accessible, car ils se trouvent soit proches de l'embouchure de l'espace interfoliaire, soit en surface des mésopores. On se trouve alors dans un cas proche de celui de l'espace interfoliaire, mais où la quantité de cations est beaucoup plus faible, comme le montre les mesures de CEC réalisées sur des illites, dont les cations compensateurs interfoliaires sont inaccessibles et non échangeables (Deer *et al.*, 1965 ; Bailey, 1991). Ainsi les espaces mésoporeux présentent une structure quasi-similaire avec les espaces interfoliaires (toutes proportions gardées quant à la teneur en cations), mais présentent l'avantage de ne pas nécessiter un gonflement (donc une perte en énergie comme c'est le cas pour l'espace interfoliaire). Il est donc normal de considérer que la première étape de l'hydratation se produise dans les mésopores et que l'eau s'adsorbe sur les surfaces externes des particules. Dans les expériences que nous avons menées en thermoporométrie, l'aspect dynamique de l'hydratation n'est pas abordé, alors que l'hydratation suivie par les expériences d'isothermes d'adsorption prend en compte cet aspect dynamique. Ainsi lors de l'hydratation et en prenant en compte la structure de la porosité de l'argile (macroscopique-mésoscopique et microscopique), il apparaît possible que les premières surfaces rencontrées par les molécules d'eau soient les surfaces des macropores. On observerait alors une séquence d'hydratation différente. La séquence que nous proposons est une séquence qui décrit

l'hydratation des argiles pour les états d'équilibre. Pour notre séquence, la première étape correspond donc à l'hydratation des surfaces externes des particules et des cations (en très faible quantité) qui peuvent se retrouver en surface des particules.

Quel est le mécanisme qui contrôle cette première étape ? Compte tenu des pressions relatives considérées, on peut penser que les molécules d'eau qui se déposent sur la surface des mésopores sont des molécules gazeuses. Pour atteindre les mésopores, dont les rayons de pores n'imposent pas la condensation des molécules comme dans l'interfoliaire, les molécules pour atteindre les mésopores peuvent diffuser et s'adsorber physiquement. On a donc un abaissement énergétique faible : peu de cations contribuent à fournir un dégagement de chaleur important et l'adsorption des surfaces des particules doit fournir une énergie supérieure à celle fournie par l'adsorption sur les surfaces des espaces interfoliaires.

2) Hydratation de l'interfoliaire (1) :

Elle est systématiquement observée pour des HR proches de 10%, par DRX. Pour que l'hydratation commence dans l'espace interfoliaire, il faut fournir suffisamment d'énergie pour ouvrir cet espace et le rendre accessible aux molécules d'eau. Quelles énergies peut-on invoquer pour permettre l'ouverture des espaces interfoliaires ? On peut proposer que les forces thermodynamiques de diffusion des molécules d'eau, les forces d'hydratation des cations soient des forces suffisantes pour permettre l'entrée des molécules d'eau dans un espace fermé. Une autre hypothèse a également été proposée : l'entrée dans l'espace interfoliaire d'une espèce chargée : le proton (Jullien, 2006). L'entrée de cette espèce chargée imposerait une nouvelle distribution de charges, qui pourrait éventuellement permettre l'ouverture de l'espace interfoliaire. Ce proton serait initialement formé par l'adsorption de l'eau lors de l'étape précédente. Comme nous l'avons signalé, il est impossible de définir précisément les sites d'adsorption de l'eau dans les mésopores. Par comparaison avec les surfaces basales, nous avons également des sites OH latéraux (sites silanols par exemple) qui présentent une possibilité de liaison physique (liaison hydrogène) entre le proton du OH et les oxygènes de l'eau ou inversement des protons de l'eau et de l'oxygène du site latéral. Aucun résultat connu ne semble conforter ou infirmer cette hypothèse, à part l'observation d'une eau fortement acide dans l'espace interfoliaire. Une fois, la liaison hydrogène formée, il serait possible d'observer un affaiblissement des liaisons dans la molécule d'eau, et donc l'existence du proton d'« ouverture ».

L'espace interfoliaire étant ouvert, les molécules d'eau peuvent ensuite transiter par les surfaces basales pour accéder aux cations, qui sont les puits de potentiel généralement

admis pour expliquer l'hydratation des argiles. Toutefois, comme nous le verrons plus tard, les surfaces basales jouent également un rôle important dans la description du mécanisme de l'hydratation : en effet, les énergies libérées par les surfaces basales lors de l'hydratation et par les cations sont dans certains cas du même ordre de grandeur.

Comme généralement admis et montré dans la littérature (Bérend *et al.*, 1995 ; Berend, 1991) et par les isothermes d'adsorption d'eau que nous avons réalisées, l'entrée de l'eau dans l'espace interfoliaire est fonction de la nature du cation compensateur. En effet, les argiles saturées avec des ions Na et Li peuvent accepter plus d'eau entre leurs feuillets que les argiles saturées avec des ions K, Rb ou Cs et les argiles saturées avec des ions calcium auront un comportement intermédiaire.

3) Remplissage des mésopores et hydratation des espaces interfoliaires (2) :

L'hydratation des argiles se poursuit ensuite par une hydratation à deux échelles : le remplissage des espaces mésoporeux et celui des espaces interfoliaires à deux couches d'eau. D'après les résultats obtenus par thermoporométrie, ces deux hydratations se font bien en parallèle.

4) Gonflement osmotique :

Le gonflement osmotique est une étape importante de l'hydratation des argiles, pour les cations Li et Na dans l'espace interfoliaire et dans l'espace mésoscopique. En effet, pour ces cations, nous observons des distances interfoliaires très fortes (supérieures à des écartements interfoliaires nécessaires pour faire rentrer deux couches d'eau entre les feuillets) pour des HR relativement fortes et proches de 100% (Hofman *et al.*, 1954). De tels écartements ne sont jamais observés expérimentalement pour les autres cations compensateurs, ni modéliser (par exemple Chavez-Paez *et al.*, 2001). Ceci signifie que les montmorillonites saturées au lithium ou au sodium sont dans une configuration telle que le gonflement osmotique est possible.

Pour comprendre pourquoi, il est nécessaire de détailler le mécanisme du gonflement osmotique et rappeler les propriétés de l'argile sodique et lithique au cours de l'hydratation. Le gonflement osmotique interfoliaire est un gonflement qui se produit après le gonflement cristallin (dû essentiellement à l'adsorption de couches d'eau sur les surfaces basales) et sur les surfaces des particules pour le gonflement osmotique mésoscopique (comme nous l'expliquons dans l'article de la partie précédente). Ce gonflement se produit donc au-delà de

4 couches d'eau, soit une distance interfoliaire de 1.5 nm. Les caractéristiques nécessaires pour observer ce gonflement sont une faible énergie de cohésion entre les feuillets et la présence de charges mobiles à l'intérieur de l'espace interfoliaire ou sur les surfaces des mésopores. Comme nous le verrons plus tard, les argiles saturées par des cations Li et Na présentent des énergies de surface les plus faibles et les expériences de conductivité électrique montrent que l'énergie d'activation des cations interfoliaires augmente faiblement lorsque l'humidité relative augmente. Il s'ensuit que toutes les conditions sont réunies pour permettre un gonflement osmotique pour les argiles saturées avec des cations Li ou Na.

5) Que se passe-t-il à l'échelle macroscopique ?

Tout ce que nous avons présenté jusqu'à présent concerne essentiellement les argiles pures sous forme de poudres. Or dans le cas du stockage des déchets radioactifs, les argiles seront compactées. Les principales études ont classiquement été réalisées sur des échantillons en forme de poudre et non sous forme compactée. Quelle est la conséquence du compactage sur les propriétés structurales des argiles et quelles sont les modifications induites par le compactage ? Il apparaît clairement que le compactage influence fortement la porosité (Robinet, 1996). Toutefois, seule la macroporosité semble réellement affectée. Pour atteindre la méso- et surtout la microporosité, il faudrait mettre en jeu des pressions de compaction extrêmement fortes (Robinet *et al.*, 1996). Le processus de compaction provoque donc la disparition de la macroporosité (porosité interagrégat) qui se transforme en mésoporosité.

Si des macropores subsistent, les molécules d'eau s'adsorbent sur la surface des agrégats, et les pores se remplissent aux très fortes humidités relatives par un processus capillaire, jusqu'à une certaine taille de pores. Les porosités de cette échelle sont les porosités qui se remplissent en dernier et l'eau contenue dans cette porosité est qualifiée d'eau libre.

3.3.2 Séquence d'hydratation pour les autres cations étudiés (K, Cs et Ca)

La séquence d'hydratation des argiles saturées par des cations K, Cs ou Ca est différente de celle proposée pour les argiles saturées par des cations Li et Na. En effet, dans le cas des cations très structurants, le gonflement observé à l'échelle mésoscopique se produit beaucoup plus tardivement. On obtient alors la séquence d'hydratation suivante :

1) Hydratation de l'espace interfoliaire et des surfaces externes :

Dans le cas des gros cations ou cations structurants, l'espace interfoliaire n'est pas totalement fermé, puisque les cations ne peuvent entrer dans la cavité hexagonale. Les molécules d'eau peuvent donc facilement rentrer dans l'espace interfoliaire. Il apparaît donc une augmentation de l'espacement interfoliaire assez rapide et l'hydratation des surfaces des particules (notamment la première couche adsorbée sur les surfaces externes) ne peuvent plus être discernées, car le remplissage des espaces interfoliaires commence quasiment instantanément. Toutefois, cette première étape semble énergétiquement favorable. En effet, le traitement des isothermes d'adsorption d'eau pour les montmorillonites saturées par des cations K, Cs et Ca montrent que, contrairement aux cas des argiles sodiques et lithiques, la droite BET est identifiable sur la gamme de HR comprise entre 0 et 30% environ et ne peut pas être décomposée en deux droites (cf Annexe III). Ceci signifie que les deux étapes, que nous avons pu distinguer pour les Li et Na-montmorillonites, ne peuvent plus être distinguées, si elles se produisent en même temps, pour les gros cations.

2) Hydratation complète de l'espace interfoliaire :

Les résultats de thermoporométrie montrent sans ambiguïté que l'espace mésoporeux n'est saturé que pour les très hautes HR (supérieures à 90%). La DRX montre une augmentation continue de l'espacement interfoliaire entre les basses et les très hautes HR : de l'eau remplit l'espace interfoliaire au fur et à mesure que l'on augmente l'humidité relative. Le principal moteur est donc l'hydratation du cation compensateur. Il s'hydrate jusqu'à atteindre l'équilibre des forces entre les forces d'hydratation, les forces répulsives entre feuillets et les forces attractives cation-feuillet. Cet état d'équilibre est globalement atteint pour environ deux couches d'eau pour les cations structurants ou de fort rayon ionique, soit un gonflement de l'ordre de 5-6 Å.

3) Hydratation des mésopores :

Aux très hautes HR (supérieures à 90%), on arrive enfin à saturer les mésopores et même à observer un gonflement mésoscopique, alors que l'on observe plus de gonflement de l'espace interfoliaire. C'est là une des principales différences du comportement des argiles saturées Li et Na et celles saturées par K, Cs et Ca : les argiles saturées avec des cations suffisamment structurants gonflent fortement dans l'espace mésoporeux, mais pas à l'échelle microscopique. Cette différence de comportement entre les deux catégories de cations peut également s'expliquer par la différence de mobilité des cations : les petits cations sont caractérisés par

une énergie d'activation constante lorsque la HR augmente (à partir de 20-30%), alors que les autres cations sont caractérisés par une énergie d'activation croissante qui les empêchent d'acquérir une mobilité suffisante pour pouvoir jouer un rôle dans un gonflement osmotique interfoliaire.

3.3.3 Conclusions

Dans la séquence d'hydratation présentée précédemment, nous avons mis en évidence l'imbrication des différentes échelles et l'aspect non séquentiel de l'hydratation. La combinaison des techniques de diffraction des rayons X et de thermoporométrie permet de suivre l'évolution des porosités interfoliaires et mésoscopiques. Il est admis que l'eau contenue dans la macroporosité présente, elle, des propriétés de l'eau libre, c'est-à-dire que la température de transition de phase de cette eau n'est quasiment pas influencée par la porosité (et notamment la taille de porosité), ni par les constituants de la surface. On peut se demander si l'eau libre est également présente dans la mésoporosité. On peut facilement caractériser l'eau libre en thermoporométrie par l'existence de pics de changement de phase pour des températures avoisinant 0°C. Sur les courbes obtenues par thermoporométrie, pour l'échantillon saturé Na, il apparaît qu'aucun pic ne peut être distingué pour cette gamme de températures, tant que l'humidité relative est inférieure à 90%. Pour l'échantillon saturé, on observe l'apparition d'un pic à ces températures-là. Ce qui signifie que l'eau libre est une composante de l'argile pour les très fortes humidités relatives (> 90%) et dans le cas des pâtes d'argiles. Toutefois, nous sommes incapables de localiser les molécules d'eau libre dans la structure argileuse : les molécules d'eau libre sont-elles dans la mésoporosité ou dans la macroporosité ? On peut donc conclure de ces résultats que les échelles microscopique et mésoscopique jouent un rôle très important aux faibles humidités relatives, mais que l'échelle macroscopique ne joue aucun rôle tant que les autres échelles ne sont pas saturées.

Ces résultats valables pour la montmorillonite saturée au sodium sont également observés pour les autres cations étudiés (notamment Ca et K) pour lesquels l'observation de pics pour des températures de l'ordre de 0°C n'est également observé que pour des humidités relatives supérieures à 90 ou 97%.

Ensuite, comme nous l'avons déjà vu dans l'article, il est possible de distinguer les deux gonflements séparément. La diffraction de rayons X permet de suivre le gonflement interfoliaire qui se produit plus tôt que le gonflement mésoscopique (évalué par

thermoporométrie). Il est possible d'évaluer et de comparer les deux gonflements au gonflement macroscopique globale (observée par Bihannic *et al.*(1998)). Comme précédemment, on peut séparer les études des différentes échelles. Pour les montmorillonites au sodium, on observe que les pores se remplissent et gonflent pour des faibles HR dans les mésopores (dès 54% en humidité relative), tandis que les espaces interfoliaires gonflent plus tard (après 80% en humidité relative). La distinction entre les différents gonflements est donc possible et il devrait être possible d'évaluer de façon moyenne le gonflement total observable macroscopiquement. Pour les argiles saturées avec d'autres cations, il est également possible de distinguer les différents gonflements mais pour des humidités relatives plus fortes. Ce qui est en parfait accord avec les isothermes d'adsorption d'eau obtenues (Mooney *et al.*, 1952 ; Barshad, 1960 ; Kehres, 1983 ; Hall and Astill, 1989 ; Bérend, 1991 ; Cases *et al.*, 1992 ; Berend *et al.*, 1995 ; Medout-Marère, 1999) et le fait que les argiles sodiques absorbent beaucoup plus d'eau que les argiles saturées par d'autres cations.

4 Modèle énergétique pour l'hydratation

4.1 Détermination théorique des énergies de surface à l'état sec

4.1.1 Détermination théorique des énergies de surface

Nous utilisons le modèle PACHA récemment développé pour calculer la valeur des énergies de surface des composés lamellaires pour l'état sec (Douillard and Henri, 2003).

Pour bien comprendre le principe du modèle, revenons aux bases de la thermodynamique des interfaces : la tension de surface d'un solide en équilibre avec sa vapeur saturante, notée γ_s^0 , est égale à la moitié de l'énergie de clivage, dans les conditions où il n'y a pas de déformation (indiqué par l'exposant ⁰). Le choix de composés présentant un plan de clivage clairement identifié. C'est le point clé du modèle utilisé. Pour utiliser le modèle PACHA, il est important de disposer d'une structure cristallographique précise. Nous pouvons alors déterminer deux énergies électrostatiques : la première est l'énergie de la maille unitaire dans le cristal infini (calculée par la méthode de Madelung) et la deuxième est l'énergie d'une série de feuillets développée selon deux directions de l'espace spécifiques, que l'on peut ramener par simple division par le nombre de cellules unitaires à l'énergie de la maille unitaire. Pour cette dernière, rigoureusement, il faudrait considérer une série de feuillets semi-infinis (infinis en deux dimensions), comme cela a été développé par Bertaut (1952), mais nous avons vérifié que le calcul de l'énergie restait valable sous la limite de 2000 atomes (cf chapitre 4.1.2.1).

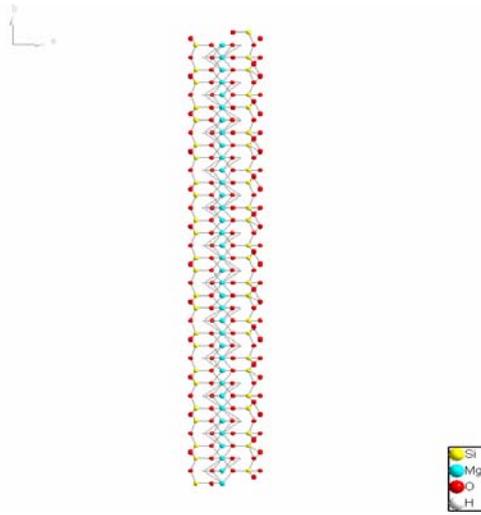
En connaissant la structure cristalline précise, il est possible de calculer l'énergie de réseau par la constante de Madelung (donnant une mesure des contraintes géométriques et de la nature des ions). Le calcul de l'énergie de réseau, pour des solides ioniques, est fondé sur le modèle de charges ponctuelles occupant des positions fixes dans un réseau géométrique régulier. Ces charges créent entre elles des forces d'interaction électrostatique. En toute rigueur, l'énergie calculée, et nommée Total Electrostatique Balance (T.E.B.) dans le formalisme de Henry (2002a ; 2002b), représente la partie attractive de l'énergie réticulaire (variation d'énergie correspondant à la dissociation du cristal ionique en ses ions gazeux). Il faut remarquer que cette énergie est déterminée en considérant les charges formelles (c'est à dire en considérant le solide comme purement ionique). Pour effectuer le calcul souhaité, on introduit la matrice cristallographique liée au coefficient de Madelung, qui est tout simplement la matrice des distances r_i entre atomes du cristal et qui est utilisée pour la

détermination des charges partielles dans le calcul de l'électronégativité moyenne. Les coefficients M_{ij} sont les composantes de cette matrice et permettent de calculer la somme des différentes influences des atomes constituant le cristal (influence de la première sphère de proches voisins, puis de la seconde, etc), obtenue par une sommation d'Ewald. A partir de la distribution de charges, obtenue dans le calcul réalisé sur la structure dans le cristal infini et de l'électronégativité moyenne, il est possible de déterminer les charges partielles affectées à chaque atome dans un choix de dureté donné. On obtient ainsi la grandeur principale de notre étude : la balance électrostatique (E.B.). Elle représente la contribution purement électrostatique de l'énergie et dépend simplement des charges partielles et des positions cristallines représentées dans la matrice de Madelung. Notre hypothèse consiste à considérer les autres contributions électroniques (représentant tous les effets de corrélation électron-électron) et répulsives comme des grandeurs ne dépendant pas de la taille du composé.

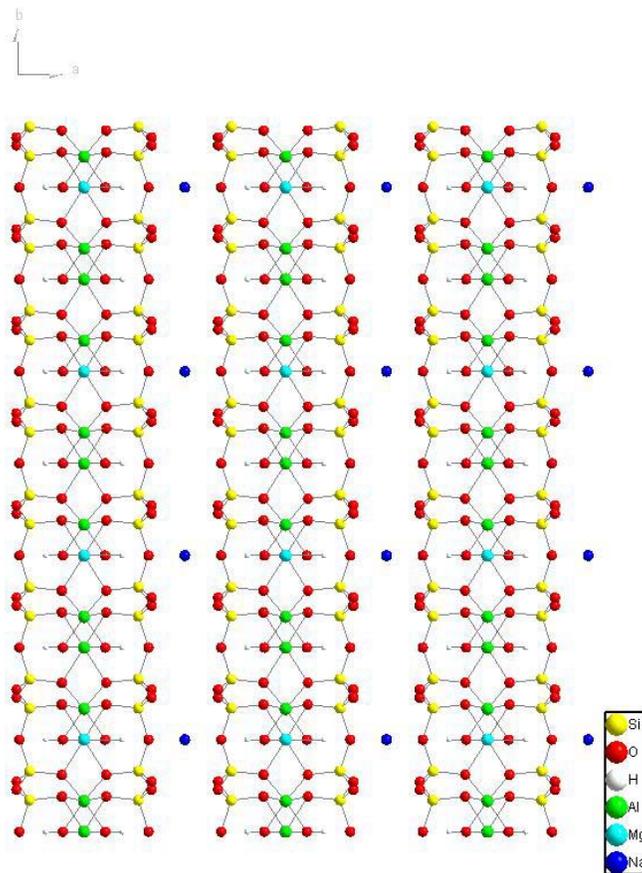
En tenant compte de cette approximation, il est possible de considérer la différence entre l'énergie de la maille unitaire dans le cristal infini (cf Figure 4.1) et l'énergie d'un feuillet ou d'une lamelle dans deux directions de l'espace (selon les vecteurs a et b) ramenée à la maille unitaire, comme étant l'énergie de surface. Autrement dit, pour des énergies électrostatiques :

$$H_{\text{clivage}} = H_{\text{cristal infini}} - H_{\text{lamelle semi infinie}} \quad \text{Eq. 12}$$

Ce calcul nous permet ainsi de déterminer l'énergie de liaison entre les différents feuillets selon l'axe c. A partir de cette différence, on peut alors se ramener à l'énergie de surface en divisant par l'aire de la maille unitaire considérée.



Représentation d'un feuillet de montmorillonite développé dans deux directions de l'espace



Aspect du cristal infini correspondant

Figure 4.1. Schémas des structures feuillet et cristal infini

4.1.2 Détermination des charges partielles dans le cas de la smectite

Nous déterminons l'énergie de surface d'un solide, en soustrayant deux énergies déterminées par deux calculs différents. On détermine tout d'abord l'énergie d'une cellule unitaire dans le cristal infini, par un calcul assimilable à une sommation d'Ewald, en utilisant la matrice de Madelung qui représente l'inverse des distances entre atomes. Pour cela, on estime d'abord les charges partielles, par répartition de la charge globale sur les atomes de la structure, en fonction des électronégativités et des duretés intrinsèques pour ces atomes.

a) Limitation du calcul

Dans notre calcul, nous ne pouvons pas effectuer des calculs sur des objets finis de plus de 2000 atomes (limitation logicielle). Le nombre d'atomes considéré dans le calcul de l'énergie du cristal, développé dans deux directions de l'espace, est-il suffisant pour une estimation correcte de l'énergie de surface ? En effet, la solution exacte serait de considérer le cristal semi-infini, c'est-à-dire infini sur deux dimensions et de largeur égale au paramètre de la cellule unitaire. Il faut donc vérifier qu'utiliser 2000 atomes pour nos calculs de structures finies est suffisant pour donner une bonne approximation de la valeur attendue, si nous avons utilisé un cristal semi-infini.

Pour cela, on trace la différence entre l'énergie de la cellule unitaire du cristal infini et l'énergie de la cellule unitaire dans le cristal fini, c'est-à-dire l'énergie de cohésion, en fonction du nombre d'atomes considérés. On obtient alors une courbe qui présente une forte pente aux nombres d'atomes faibles et qui, à partir de 1000 atomes, marque un palier. Sur la Figure 4.2. la courbe présentée est celle de la montmorillonite au lithium.

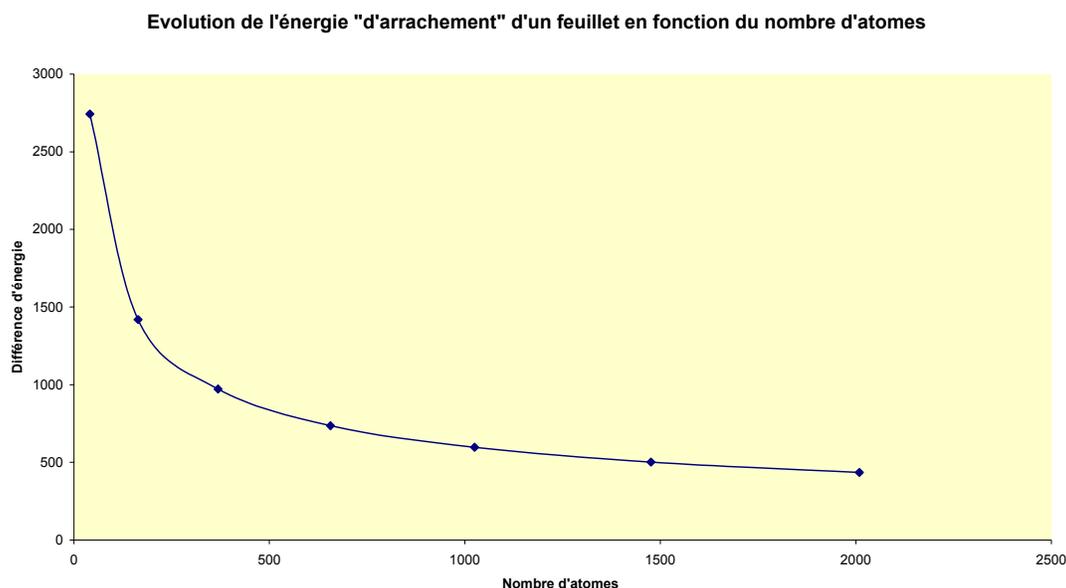


Figure 4.2. Evolution de l'énergie de cohésion en fonction du nombre d'atomes

Ce comportement pour la Li-montmorillonite est similaire pour tous les cations étudiés et on peut considérer que l'erreur commise lors de notre évaluation de l'énergie de surface en utilisant l'énergie d'un feuillet dans un cristal de 2000 atomes est faible.

b) Paramétrisation de la dureté des alcalins

La question des valeurs des charges atomiques des cations alcalins dans le solide réel est un point difficile et controversé. Au départ des études de chimie inorganique, il était admis que les éléments de la première colonne du tableau de Mendéléiev étaient engagés dans les sels comme des espèces totalement ioniques. Actuellement cette idée n'est plus totalement acceptée, mais les valeurs proposées ne sont pas admises unanimement par la communauté scientifique. Il a donc fallu estimer les paramètres pour les cations alcalins présents dans les montmorillonites étudiées. L'idée consiste à se caler sur des composés connus, contenant évidemment des alcalins et pour lesquels nous avons une bibliographie importante, autant en données cristallographiques qu'en données sur les charges partielles. Les halogénures d'alcalins nous sont apparus comme les références adaptées, notamment grâce aux courbes de Shankar et Parr (1985) sur la charge portée par le cation dans le sel considéré. Cela fournit alors une valeur de la dureté du cation, en faisant correspondre la charge calculée par PACHA

avec celle déterminée par les courbes de Shankar et Parr. En utilisant ces valeurs de dureté pour la première colonne d'éléments et les autres valeurs fournies dans PACHA, nous pouvons calculer les charges des différents atomes composant la cellule unité de la montmorillonite.

Les valeurs de mollesse (inverse de la dureté) sont reportées dans le Tableau 4.1. :

Cation alcalin	Mollesse (pm)
Li	103
Na	115
K	131
Rb	142
Cs	158

Tableau 4.1. Mollesse (exprimée en rayon de l'orbitale la plus diffuse) utilisée pour les cations compensateurs de la montmorillonite et de l'illite.

Il est nécessaire de signaler ici que de nombreux auteurs traitant de la modélisation des montmorillonites, eux aussi confrontés à ce type de problème de charges des cations, préfèrent caler arbitrairement certaines charges partielles. Citons par exemple Sposito *et al.* (2000) qui affectent aux atomes d'aluminiums une charge partielle de +3.

Si nous n'avions pas paramétré les alcalins de la façon indiquée, il aurait fallu fixer leurs charges à +1. Et ceci, indépendamment de la nature du cation. On aurait alors obtenu une énergie qui n'aurait évoluer qu'en fonction de la distance interfoliaire et non pas en fonction du cation compensateur.

On doit signaler ici que le formalisme développé dans PACHA donne, malgré cette nécessité de modifier la mollesse des alcalins, des résultats tout à faits corrects pour les énergies réticulaires, ainsi que pour la détermination des charges partielles (Salles, 2003 ; Douillard et Henry, 2003 ; Douillard et Salles, 2004).

Atome	Charge Partielle
O(4)	-0.58
O(H)	-0.55
O(1)	-0.53
O(2)	-0.52
H	0.12
Si	0.85
Al(3)	0.93
Mg	1.05
Na	1.09
Al(1)	1.37

Tableau 4.2. Charges partielles obtenues pour les atomes du feuillet de la montmorillonite sodique

Généralement les charges reportées dans la littérature et obtenues par d'autres modèles, sont plus fortes que celles obtenue pour PACHA (Tableau 4.2.) (Gorb *et al.*, 2000 ; Chavez-Paez *et al.*, 2001). Toutefois, l'ordre relatif des charges atomiques est préservé.

En ce qui concerne les charges obtenues pour les cations compensateurs (Tableau 4.3.), le point clé est que l'élément le plus chargé est un des aluminium se trouvant en position 1 : L'intérêt de cette remarque est de distinguer les deux sites potentiels de substitution Al par Mg, en précisant quel est le site préférentiel des substitutions. En effet Al(1) est l'aluminium le plus fortement chargé, on peut donc penser que les interactions qu'il crée avec le réseau sont fortes, alors que Al(3) porte une charge plus faible et donc possède des interactions plus faibles avec le réseau.

Element	Charge Atomique
Li	0.92
Na	1.09
K	1.45
Rb	1.72
Cs	1.99

Tableau 4.3. Charges partielles pour les cations compensateurs de la structure d'une montmorillonite (en utilisant les mollesses déterminées par l'étude des halogénures d'alcalins)

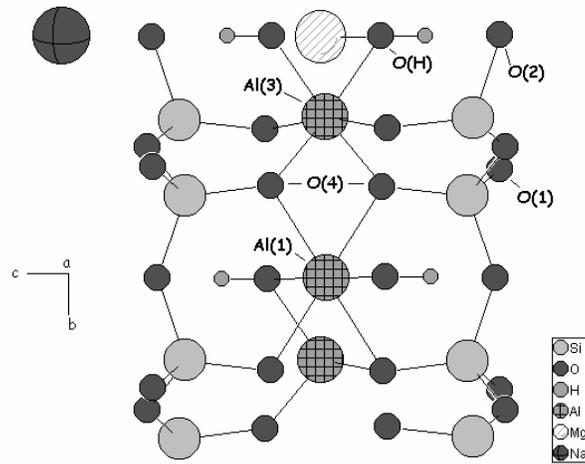


Figure 4.3. Structure cristallographique de la montmorillonite

Lorsque les montmorillonites sont saturées par des cations interfoliaires K, Rb ou Cs, ce sont ces éléments qui sont les plus chargés dans la structure. Dans les calculs de charges partielles, nous obtenons des charges supérieures à 1, qui indiquent que la stoechiométrie utilisée dans nos modèles de structure de montmorillonite sont valides seulement pour Li et Na, mais pas pour K, Rb et Cs. Toutefois, la variation de charge atomique reflète également la force de la liaison entre le cation interfoliaire et les feuillets. On peut donc dire que cette force augmente lorsque l'on passe de Li à Cs, puisque la charge partielle augmente.

Pour les structures de montmorillonite étudiées, il est nécessaire de signaler que nous étudions les structures des pôles purs, c'est-à-dire des structures présentant les substitutions prépondérantes : pour les montmorillonites, nous avons seulement considéré 1 Mg par maille unitaire et nous avons négligé les substitutions tétraédriques en trop faible quantité pour pouvoir être prises en compte dans nos structures. Toutefois le nombre de substitutions ne semble pas être un paramètre prédominant lorsque l'on fixe la charge, au vu des calculs réalisés sur des structures doubles et contenant un seul magnésium pour deux mailles unitaires. Nous obtenons ainsi des structures moyennes ayant des charges de feuillet un peu plus fortes que celles de la montmorillonite naturelle du Wyoming.

4.1.3 Notion de surface spécifique et thermodynamique de l'adsorption et de l'immersion

Pour prédire la réactivité (au sens chimique, hydrique,...) d'un solide, il est nécessaire de connaître sa surface spécifique. En effet, elle est liée à la surface réactive du matériau. Dans le cadre des argiles gonflantes, nous allons faire un point sur les différentes possibilités pour déterminer les surfaces spécifiques, alors que la structure de l'argile varie au cours de l'hydratation. Cette connaissance est nécessaire pour interpréter les résultats obtenus lors des expériences d'immersion et d'adsorption. Nous présenterons ensuite les expériences d'immersion et la thermodynamique associée qui représenteront une partie essentielle pour le développement de notre approche théorique à partir des énergies de surface.

Surfaces Spécifiques :

Les surfaces spécifiques peuvent être déterminées de plusieurs manières, dont les deux plus courantes sont le traitement BET des courbes d'isothermes d'adsorption (à l'azote ou à l'eau) et les expériences d'immersion dans l'eau traitées par la méthode d'Harkins-Jura. Toutefois, ces différentes méthodes ne donnent pas le même résultat, notamment pour les argiles gonflantes dont la structure évolue au cours de l'hydratation. Ainsi on obtient les valeurs de surface spécifique associée aux surfaces des particules lorsque l'on réalise un traitement BET à partir des isothermes d'adsorption à l'azote. Pour obtenir les surfaces spécifiques associées aux surfaces interfoliaires et aux surfaces des particules, il faut réaliser les isothermes d'adsorption d'eau : on obtient cependant par le traitement BET des résultats faibles de surface spécifique par rapport aux surfaces théoriques possibles. La méthode Harkins-Jura repose sur le lien existant entre l'énergie de surface de l'eau et la chaleur d'immersion : la chaleur d'immersion devient constante lorsque le recouvrement est tel que l'immersion réalisée correspond au remplacement d'une interface eau libre-vapeur d'eau par la même interface.

Lors de nos expériences, nous avons également déterminé les surfaces spécifiques par BET à partir des isothermes d'adsorption.

Enthalpie d'immersion :

Tous les phénomènes chimiques, biologiques ou physiques, s'accompagnent généralement d'une variation de température. C'est pourquoi la calorimétrie a toujours représenté une technique de mesure quantitative pertinente de l'évolution d'un système.

Dans le cas où un solide dégazé est immergé dans un liquide pur, donc lorsque l'on crée une interface solide-liquide, on observe un dégagement de chaleur représentatif de l'évolution subie par le système : c'est ce que l'on appelle l'enthalpie d'immersion.

L'enthalpie d'immersion est une donnée thermodynamique qui rend compte de toutes les interactions induites par la création d'une interface solide-liquide à la surface d'un solide. L'état initial correspond à la situation dans laquelle le solide est à l'équilibre avec sa vapeur, alors que dans l'état final, le solide est totalement immergé dans le liquide (figure suivante).

L'enthalpie d'immersion est donc la différence entre ces deux états d'équilibre thermodynamique, comme le décrit l'équation relative à ce processus :

$$\Delta_{\text{imm}}H = H_{\text{SL}} - H_{\text{S}}^{\circ} \quad (\text{Eq-3})$$

avec $\Delta_{\text{imm}}H$ l'enthalpie d'immersion, H_{SL} l'enthalpie de l'interface solide-liquide et H_{S}° l'enthalpie de surface du solide à l'équilibre avec sa vapeur.

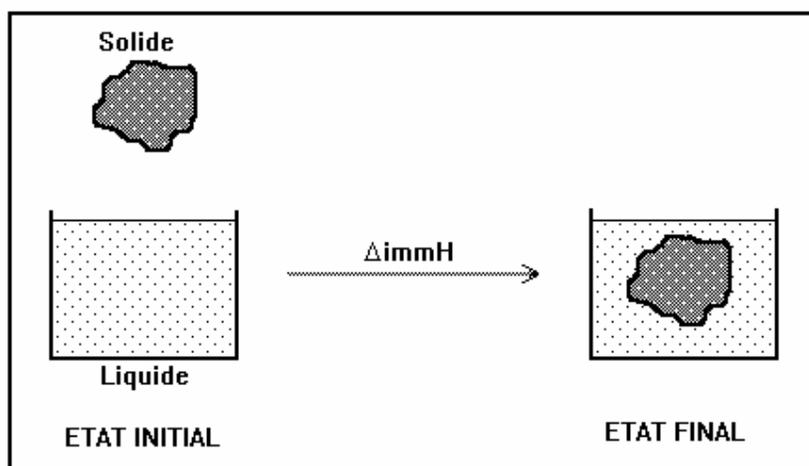


Figure 4.4: Une représentation simplifiée de l'immersion d'un solide dans un liquide pur.

Enthalpie d'immersion d'un solide prérecouvert de vapeur :

Prenons maintenant le cas où n moles de liquide ont été adsorbées à la surface du solide avant immersion de celui-ci dans le liquide. L'état final du processus d'immersion est toujours une interface solide-liquide, par contre, l'état initial, correspond au solide à

l'équilibre avec la vapeur du liquide à la pression $P < P^\circ$, P° étant la pression de vapeur saturante du liquide. L'enthalpie d'immersion mesurée est alors appelée enthalpie de mouillage ($\Delta_w H$) et elle s'exprime sous les formes suivantes :

$$(\Delta_w H)_P = H_{SL} - H_{SV} \quad \text{et} \quad (\Delta_w H)_P = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - T \left(\frac{\partial(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{\partial T} \right)_P$$

Ces grandeurs dépendent de la pression (partielle), car bien entendu, la tension H_{SV} varie avec la pression. Ce point est souvent négligé dans la littérature, et la plupart des gens considèrent H_{SV} comme une constante. Pas du tout ; il faudrait même noter la pression d'équilibre, ou le taux de recouvrement quand on reporte H_{SV} .

La différence entre l'enthalpie d'immersion et l'enthalpie de mouillage est égale à l'"enthalpie d'adsorption" de la vapeur à la pression P sur le solide, ce qui est décrit par la relation suivante (voir aussi la figure Eq-2) (en toute rigueur, il s'agit de la variation d'enthalpie due à l'adsorption entre deux pressions d'équilibre) :

$$(\Delta_{ads} H)_P = \Delta_{imm} H - (\Delta_w H)_P$$

En déterminant l'enthalpie d'immersion et l'enthalpie de mouillage à différentes pressions de recouvrement du solide, on peut suivre l'enthalpie d'adsorption de vapeur sur le solide en fonction de la pression d'équilibre. De la même façon, en déterminant l'enthalpie d'adsorption et l'enthalpie d'immersion, on peut déterminer l'enthalpie de mouillage.

Quand la pression de vapeur, au-dessus du solide, dans l'état initial, est proche de la pression de vapeur saturante P° , l'enthalpie de mouillage obtenue, après immersion, ne correspond plus qu'à la liquéfaction de la vapeur :

Elle est notée H_L par de nombreux auteurs, et appelée enthalpie de surface du liquide à l'équilibre avec sa vapeur. Nous la noterons souvent H_{LV} .

L'enthalpie de mouillage d'une particule solide déjà recouverte de quelques couches de vapeur adsorbée sera donc souvent équivalente, en valeur absolue, à l'enthalpie de surface du liquide à l'équilibre avec sa vapeur, et sera donc indépendante du solide. Ceci est une simple manifestation de l'équation de Young.

Le processus d'immersion d'un solide par un liquide peut être représenté par un autre chemin thermodynamique que celui présenté sur la figure 4.4. On considère alors, dans une première étape, qu'il y a adsorption de vapeur à la pression de vapeur saturante du liquide, puis liquéfaction de la vapeur adsorbée.

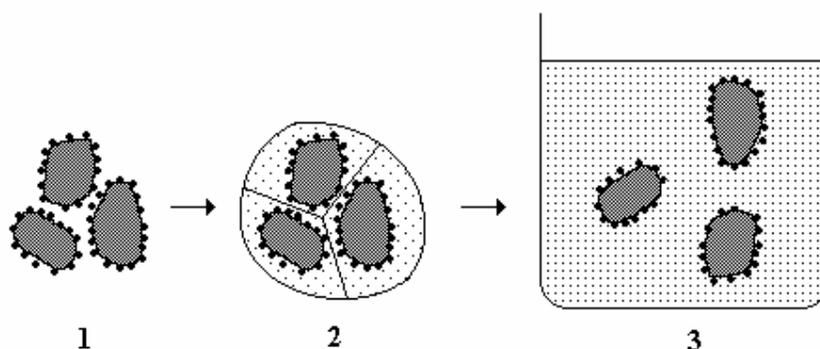


Figure 4.5 Autre vision de l'immersion

L'enthalpie d'immersion est alors la somme d'une enthalpie d'adsorption de vapeur $(\Delta_{\text{ads}}H)_{P^\circ}$, pour une pression de vapeur égale à la pression de vapeur saturante du liquide, et d'une enthalpie de mouillage $(\Delta_{\text{w}}H)_{P^\circ}$:

$$-\Delta_{\text{imm}}H = -(\Delta_{\text{ads}}H)_{P^\circ} - (\Delta_{\text{w}}H)_{P^\circ}$$

Cette expression, à mouillage parfait (angle de contact égal à 0°), devient :

$$-\Delta_{\text{imm}}H = -(\Delta_{\text{ads}}H)_{P^\circ} + H_{\text{LV}}$$

La valeur de H_{LV} peut être déterminée en utilisant les tensions superficielles du liquide à plusieurs températures. L'enthalpie de mouillage d'un solide parfaitement mouillable, précouvert par une vapeur du liquide proche de la pression de vapeur saturante, $(\Delta_{\text{w}}H)_{P^\circ}$, vérifie alors la relation de Harkins et Jura (H. J.) :

$$-(\Delta_{\text{w}}H)_{P^\circ} = A_{\text{S}} \cdot H_{\text{LV}}$$

Cette relation permet d'accéder à l'aire spécifique du solide par une méthode calorimétrique simple.

L'aire spécifique est généralement déterminée par l'application de l'équation BET sur une isotherme d'adsorption de vapeur d'azote, d'argon ou de krypton ; il est alors nécessaire d'estimer l'encombrement des molécules adsorbées sur la surface. Avec la méthode de Harkins et Jura, on s'affranchit de ce paramètre. Cette méthode présente cependant un inconvénient majeur ; elle n'est applicable qu'aux solides non poreux. En effet, dans le cas des solides poreux, les molécules de vapeur se condensent dans les pores et sur la surface, ce qui a pour effet de masquer totalement la surface poreuse, qui ne sera pas prise en compte au cours de l'étape d'immersion. Dans le cas des argiles, par cette méthode, on néglige donc une grande partie de la surface spécifique.

De quelle propriété du solide et du liquide dépend l'enthalpie d'immersion ?

L'enthalpie d'immersion est une donnée thermodynamique exothermique, caractéristique d'un solide et d'un liquide. L'analyse, à première vue, de l'équation (Eq-3) :

$$-\Delta_{\text{imm}}H = H_S^\circ - H_{\text{SL}}$$

suggère que l'enthalpie d'immersion dépend essentiellement du solide. En effet, nous attendons une valeur de H_{SL} petite devant H_S° . C'est bien ce que l'on observe expérimentalement. Dans le graphe 1, nous avons reporté une série de résultats obtenus sur différents solides. L'enthalpie croît des solides de basse énergie aux solides de haute énergie, quel que soit le liquide considéré. Mais étant donné que l'enthalpie d'immersion reflète l'enthalpie liée à la formation d'une interface solide-liquide, elle est aussi une mesure de toutes les interactions intermoléculaires qui résultent de cette opération. Plus l'enthalpie d'immersion est forte, plus l'interaction solide-liquide est forte, autrement dit plus les liaisons entre sites de surface du solide et molécules de solvant sont fortes. Le résultat immédiat, c'est que H_{SL} varie énormément avec la nature du couple solide-liquide. La valeur de H_{SL} est d'autant plus faible, que le liquide interagit (interaction attractive) fortement avec la surface du solide. Les enthalpies d'immersion les plus fortes sont donc relatives aux interactions solide-liquides attractives les plus fortes.

Du point de vue expérimental, à une interface solide-liquide, si le liquide est apolaire, il semble que l'enthalpie d'immersion obtenue ne résulte que d'interactions de type apolaire. Il

en est de même si c'est le solide qui est apolaire. Dans le cas où le solide et le liquide sont capables de former des liaisons hydrogènes, l'enthalpie d'immersion est d'autant plus forte que la liaison hydrogène obtenue est forte.

Tous ces résultats peuvent être expliqués en utilisant le modèle de décomposition de la tension superficielle de van Oss. Par exemple, dans le cas où le solide et le liquide sont tous les deux apolaires, ou si seulement un des deux est apolaire, l'énergie d'interaction totale ne résulte, d'après ces modèles, que d'interactions de type apolaire. Ces interactions faiblement énergétiques donnent une enthalpie d'immersion faible. Par contre, si le solide et le liquide sont polaires, l'enthalpie d'immersion résulte d'interaction entre sites apolaires, d'une part, et entre sites polaires d'autre part, du solide et du liquide. L'énergie mise en jeu, qui est alors la somme de ces deux contributions, est beaucoup plus forte ; l'enthalpie d'immersion est donc aussi beaucoup plus forte.

4.1.4 Energies de surface pour les cations alcalins

En suivant le mode opératoire présenté en 4.1.1, nous obtenons alors les résultats suivants pour les énergies électrostatiques pour le cristal infini présentés dans le Tableau 4.4.):

Systeme	Part attractive de l'énergie de réseau (TEB) (MJ/mol)	Part attractive de l'énergie électrostatique effective (EB) (MJ/mol)
Li-Mont	162.6	11.6
Na-Mont	161.8	11.6
K-Mont	157.7	10.7
Rb-Mont	155.9	10.2
Cs-Mont	152.1	9.6

Tableau 4.4. Energies de réseau de la montmorillonite et énergie électrostatique de la cellule unitaire dans le cristal infini

En faisant l'hypothèse d'un clivage parfait suivant la direction *c*, on obtient les énergies de surface à partir des paramètres cristallographiques de la structure (Tableau 4.5) (Douillard *et al.*, 2006):

	Li-Mont	Na-Mont	K-Mont	Rb-Mont	Cs-Mont
ΔE (mJ/m ²)	391 mJ/m ²	424 mJ/m ²	532 mJ/m ²	661 mJ/m ²	838 mJ/m ²

Tableau 4.5. Energies de surface obtenues pour les différentes montmorillonites saturées par les cations alcalins.

Si l'on représente l'énergie de surface pour les montmorillonites en fonction du rayon du cation compensateur, on observe que les énergies de surface augmentent de manière non-linéaire lorsqu'on passe de Li à Cs (Figure 4.6.).

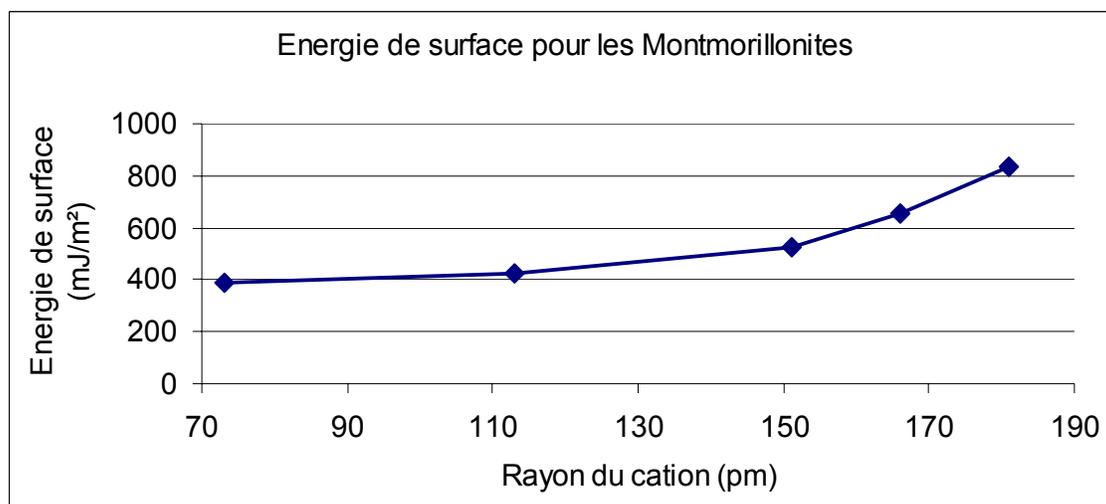


Figure 4.6. Evolution de l'énergie de surface en fonction du rayon du cation

Pour les gros cations (K, Rb et Cs), on obtient ainsi une forte énergie de surface. Cette énergie de surface est calculée pour l'état sec : ces résultats nous permettent de donner une première interprétation de la capacité d'hydratation d'une montmorillonite. En effet, au cours de l'hydratation, les espaces interfoliaires s'ouvrent et permettent à l'eau de s'insérer dans la microporosité. D'après les valeurs d'énergie de surface, les argiles gonflantes saturées par les petits cations (Li et Na) ont plus de facilité à prendre de l'eau dans leurs espaces interfoliaires que les gros cations. C'est ce qui est généralement observé : les espacements interfoliaires des montmorillonites saturées par des cations Li ou Na peuvent s'ouvrir à des valeurs très fortes (distances d_{001} en DRX supérieures à 40Å), alors que pour les gros cations, ce n'est pas le cas (on reste limité à deux couches d'eau en DRX).

Pour le cation Ca, un calcul spécifique d'énergie de surface est réalisé. La structure est doublée et l'on obtient une structure cristallographique dont la formule cristallographique est $\text{Ca Si}_{16}\text{Al}_6\text{Mg}_2\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ et la valeur de la molesse pour Ca adoptée est 169 pm. Les résultats sont regroupés dans la Tableau 4.6..

Atome	Charge
O	-0.54
H	0.12
Si	0.85
Mg	1.74
Al	1.1
Ca	1.97

Tableau 4.6. Charges partielles de la montmorillonite saturée Ca

La valeur obtenue pour l'énergie de surface de la montmorillonite calcique est **750 mJ/m²**. C'est une valeur comprise entre celle de la montmorillonite Rb et la montmorillonite Cs.

Que peut-on déduire de ces résultats ?

Nous avons déjà réalisé des calculs d'énergie de surface sur les matériaux lamellaires de type argile : les kaolinites, les serpentines, les talcs et les chlorites (Salles, 2003 ; Douillard *et al.*, 2007 ; Salles *et al.*, 2006)

Plusieurs constatations peuvent être faites :

- Pour les montmorillonites, on remarque que deux types d'atomes d'aluminium peuvent être différenciés, par une variation de charge assez forte (on passe de 0.97 à 1.37). Ceci apparaît directement si on regarde la structure du composé, car tous les aluminiums n'ont pas le même environnement (Figure 4.3). On peut donc penser que l'on a des Al plus réactifs et qui auront plus de facilité à sortir du site (ceux qui sont moins chargés), alors que ceux près des hydroxyles présentent une charge plus forte. On obtient la même chose pour la montmorillonite substituée avec le magnésium, placé entre deux atomes de silicium.

Il est bon de rappeler ici les deux structures de montmorillonites étudiées (pour le cation Na^+ par exemple), pour fixer des positions aux différents atomes cités précédemment (Figure 4.7) :

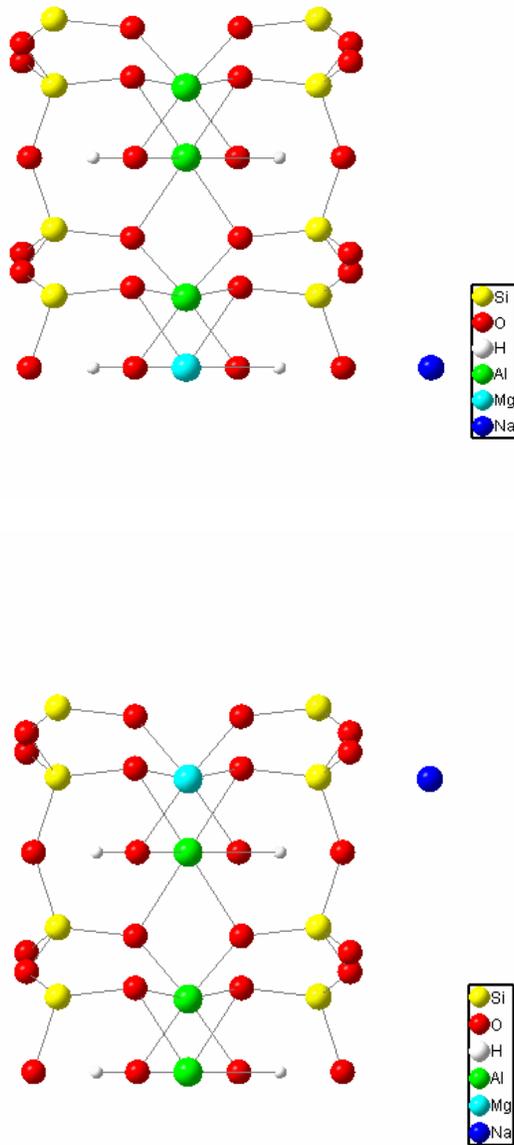


Figure 4.7 Comparaison des positions des Al et Mg dans les deux cas de substitutions possibles

Ces valeurs des charges partielles des Al, dans les deux types de substitution de la montmorillonite, suggèrent que les Al se trouvant entre des SiO_4 sont les plus réactifs. On peut affirmer que les substitutions prépondérantes seront celles identiques à la deuxième série de montmorillonite étudiée de la Figure 4.7. En outre, on peut observer que les charges

moyennes des atomes des feuillets ne sont pas fortement influencées par le changement de cation compensateur.

- L'autre évolution qui nous apparaît sans surprise est celle des cations compensateurs des montmorillonites : l'évolution des charges partielles semble suivre celle du tableau périodique. Plus on descend dans le tableau périodique, plus le cation compensateur est chargé. Notons que l'on obtient à peu près la même charge pour le cation compensateur K^+ de l'illite. Pour le cas spécifique des montmorillonites, une évolution des énergies en fonction des cations est observable. Plus le cation alcalin est gros, plus l'énergie de surface augmente et donc plus les feuillets sont fortement liés entre eux. Puisque les cations sont de plus en plus chargés, à mesure que l'on descend la colonne des alcalins, la charge du feuillet doit également croître. On a donc une augmentation de l'énergie de cohésion entre les feuillets. L'augmentation du paramètre c en fonction du cation compensateur vient simplement d'une logique de taille (le cation est de plus en plus gros). Cependant, il est à noter que les atomes les plus chargés sont certains atomes d'aluminium pour les Li et Na-Mont. Puis, lorsqu'on passe aux alcalins plus lourds, ce sont les cations compensateurs qui deviennent les ions les plus chargés. On obtient même des résultats de charge qui sont supérieurs à 1 pour certains cations alcalins. Une telle charge signifie que l'on arrache des électrons de la couche interne (couche de cœur), ce qui est fortement improbable. Plusieurs explications de ce paradoxe peuvent être trouvées. La paramétrisation de la mollesse du cation Cs^+ peut être incorrecte, il faudrait, pour résoudre ce problème, chercher un autre composé simple contenant des ions césium et dont pour lequel on aurait de nombreuses données, pour pouvoir déterminer la charge. Si la paramétrisation est correcte, on a peut être surestimé la quantité de césium inséré dans les feuillets de montmorillonite, puisque l'on sait que la charge des feuillets peut varier de 0.5 à 1 environ. Il en est de même pour le rubidium et le potassium qui ont des charges supérieures à +1. Toutefois, nous n'avons pas trouvé de valeurs donnant précisément la teneur pour ces cations alcalins dans ces montmorillonites.

Pour replacer nos résultats sur les argiles gonflantes dans un groupe plus complet de phyllosilicates (kaolinite, serpentine, talc, montmorillonites et chlorites), nous avons représenté les énergies de surface en fonction de la charge des feuillets (Figure 4.8.).

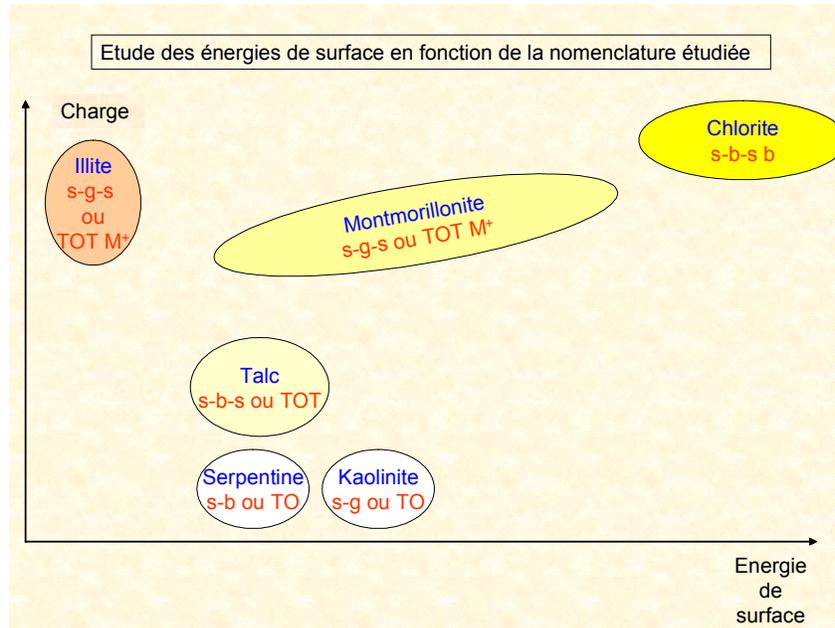


Figure 4.8. Représentation schématique des résultats

On observe une évolution monotone : l'énergie de surface augmente quand on augmente la charge (de la kaolinite à la chlorite) et quand on augmente la complexité de la structure (on passe d'une structure TO à une structure TOT) (Douillard et Salles, 2004).

Les énergies de surface sont équivalentes à des énergies de cohésion et peuvent donc être reliées à la taille des particules. Il est alors possible de relier les énergies de surface avec les tailles des mésopores à l'état sec. Pour cela, on utilise les tailles de pores obtenues par BET à l'azote (cf Annexe III).

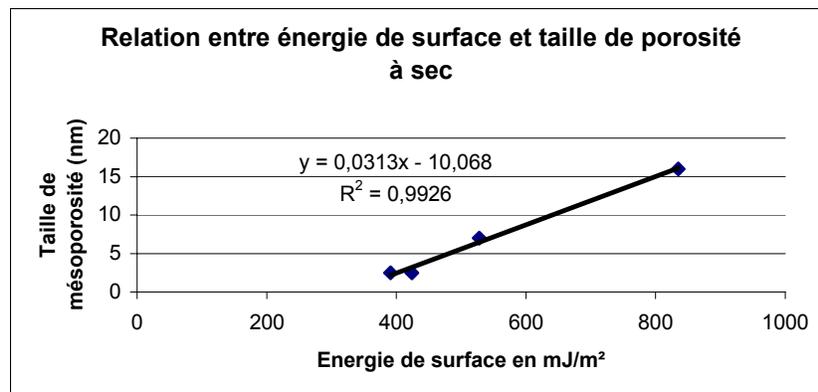


Figure 4.9. Evolution de la taille de pores en fonction de l'énergie de surface

On observe une bonne corrélation entre les deux grandeurs, ce qui signifie que l'énergie de surface et la taille de pores sont fortement liées (Figure 4.9). L'énergie de surface (qui dépend du cation) structure donc non seulement les espaces interfoliaires, mais également la mésoporosité. En effet, le cation compensateur influence fortement la valeur de l'énergie de surface (Douillard *et al.*, 2007). Il est généralement observé que la taille des particules est dépendante également de la nature du cation compensateur présent dans l'espace interfoliaire. Notre étude comparative des tailles de mésopores en fonction de la nature du cation compensateur et de l'énergie de cohésion interfoliaire montre clairement que le cation structure les particules et par voie de conséquence impose les tailles des mésopores. Ce résultat est à ma connaissance le premier résultat permettant de relier l'influence du cation à la structure multi-échelle de manière forte et cela pour toute une gamme de cation (cations alcalins). Il apparaît, grâce à ce résultat, possible de suivre de manière théorique l'évolution des tailles de particules en fonction de l'humidité relative et en fonction du cation.

4.1.5 Comparaison avec les chaleurs d'immersion

Dans la littérature, nous pouvons trouver plusieurs valeurs d'enthalpie d'immersion. Toutefois, il faut discuter ces valeurs en fonction de l'aire spécifique utilisée dont la valeur utilisée n'est pas clairement fixée pour un composé gonflant tel que la montmorillonite. Berend *et al.* (1995) ont mesuré des enthalpies d'immersion et de mouillage par grammes de solide et ont déterminé la surface spécifique de l'argile par la méthode de Partyka-Rouquerol, Harkins et Jura (Tableau 4.7.). Ce qui permet de donner les enthalpies d'immersion en mJ/m² (Tableau 4.8.).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Surface Spécifique en m²/g	75,3	84	41	51,4	85,6

Tableau 4.7. Aires spécifiques obtenues par Berend *et al.*.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Enthalpies d'immersion en J/g	85	75	32	38	40
Enthalpies d'immersion en mJ/m²	1129	893	780	739	467

Tableau 4.8. Enthalpies d'immersion en valeurs absolues

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature, essentiellement pour Na. Toutes les valeurs données dans le tableau sont des enthalpies d'adsorption ou d'immersion.

Auteurs	Adsorption (kJ/mol d'eau)	Adsorption (J/g)	Adsorption (mJ/m ²)	Immersion (J/g)	Immersion (mJ/m ²)
Berend (1991)	46,44	65	774	75	893
Keren et Shainberg (1975)	28,21	39,5	470	50	588
Barshad (1960)	41	57	679	65,8	797
Quinson et al. (1972)	62,7 (extrapolation)	88	1048	102	1166
Hall et Astill (1989)	55 (extrapolation)	77	917	89	1035
Mooney et al. (1952)	60 (extrapolation)	84	1000	97	1118

Tableau 4.9. Comparaison des valeurs avec la littérature

Les valeurs d'enthalpie d'adsorption peuvent être soit directement mesurées, soit extrapolées à l'état sec pour les enthalpies différentielles d'adsorption. On obtient les différentes équivalences entre énergies par les hypothèses suivantes (1) la molécule d'eau occupe une aire plane de 10 Å², c'est-à-dire 60000m²/mole d'eau et (2) que l'on ait la relation : $\Delta_{ads}H = \Delta_{imm}H - 118$ (si les énergies sont exprimées en mJ/m², 118 correspond à l'énergie de surface de l'eau).

De la même façon que précédemment, on peut définir une enthalpie libre d'immersion et une enthalpie libre d'adsorption. Nous pouvons définir l'enthalpie libre d'immersion à partir de l'enthalpie d'immersion. D'après une approximation, proposée par Douillard et Médout Marère (2000) et permettant d'évaluer le terme entropique, on peut écrire :

$$\Delta_{imm}G \approx \Delta_{imm}H * 0.4$$

La valeur, attendue pour $\Delta_{\text{imm}}G$ à partir de Berend *et al.* (1995), est donc autour de $75 * 0.4 = 30 \text{ J/g}$, ce qui équivaut à **357 mJ/m²**. Brooks (1960) donne pour la montmorillonite naturelle une mesure de **296 mJ/m²**. C'est bien le bon ordre de grandeur. Les données de Brooks (1960) sont donc compatibles avec celle de Berend *et al.* (1995). En outre, les valeurs que nous trouvons pour la calorimétrie d'adsorption sont dans la même gamme de valeurs (notamment pour la montmorillonite Na pour laquelle nous trouvons aux basses HR une valeur proche de 40 kJ/mol. Les résultats d'énergie de surface sont donc cohérents avec les valeurs d'immersion et avec le fait que le solide influence fortement les chaleurs d'immersion (Douillard et Malandrini, 1999) : 423 mJ/m² pour l'énergie du solide pur, ce qui est compatible à l'enthalpie d'adsorption donnée par Berend (1991) 285 mJ/m², dans le cas de la Na-montmorillonite.

On peut également rajouter que les calculs d'énergie de surface réalisés sur les composés lamellaires non gonflants comme les kaolinites, les serpentines, les talcs et les chlorites ont données des résultats comparables au modèle développé par Douillard *et al.* (Douillard et Médout-Marère, 2000 ; Douillard *et al.*, 2007 ; Salles *et al.*, 2006).

4.2 Détermination théorique des énergies d'hydratation des surfaces et des cations

4.2.1 Rôle de l'hydratation des cations dans les smectites pour l'immersion

Les énergies de surface pour l'état sec que nous avons déterminées précédemment peuvent être reliées aux données recueillies en immersion, par la relation :

$$\Delta_{\text{imm}}H = H_{\text{SL}} - H_{\text{S}}^{\circ}$$

Ainsi, si l'on trace les chaleurs d'immersion en fonction de l'énergie de surface, on doit obtenir une droite de pente -1. Cette équation est vérifiée pour les phyllosilicates non gonflants (Douillard *et al.*, 2007 ; Salles *et al.*, 2006 ; Douillard et Salles, 2004 pour les énergies de surface et Douillard et Médout-Marère (2000) pour les enthalpies d'immersion).

Composés	Energie de surface calculée par PACHA (mJ/m ²)	Enthalpie d'Immersion (mJ/m ²)
chlorite	1070	-868
illite	585	-364
talc	425	-329
kaolinite	509	-308

Tableau 4.10. Rappel des énergies de surface théorique pour les composés non gonflants et des enthalpies d'immersion

On obtient alors l'évolution suivante :

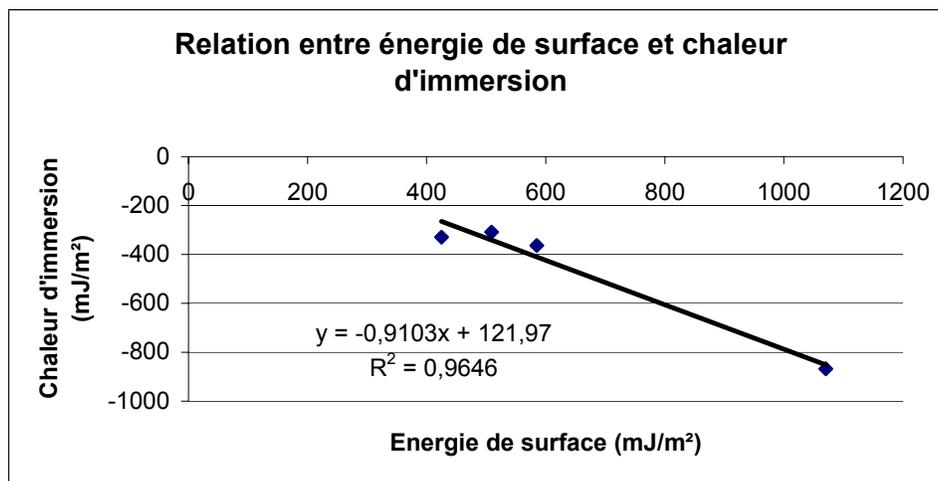


Figure 4.10. Evolution de la chaleur d'immersion en fonction de l'énergie de surface (chaleurs d'immersion des composés non-gonflants sont issues de Douillard et Médout-Marère (2000))

En reprenant nos données (Tableau 4.10) il apparaît assez clairement que la relation théorique existant entre les enthalpies d'immersion et les énergies de surface est bien vérifiée pour les composés non gonflants kaolinite, illite, talc et chlorite (Figure 4.10). L'ordonnée à l'origine de la courbe correspond à la valeur de H_{SL} qui semble peu influencée par le solide pour les fortes teneurs en eau.

Pour les montmorillonites, nous utilisons les résultats obtenus pour les enthalpies d'immersion par Berend (1991) et les surfaces spécifiques obtenues par la méthode Harkins-Jura (Tableau 4.11).

Composés	Energie de surface calculée par PACHA (mJ/m ²)	Chaleur d'Immersion (mJ/m ²)
Li-Mont	391	-1129
Na-Mont	424	-893
K-Mont	532	-780
Rb-Mont	661	-739
Cs-Mont	838	-467

Tableau 4.11. Valeurs d'énergies de surface et de chaleurs d'immersion

L'évolution est donc la suivante :

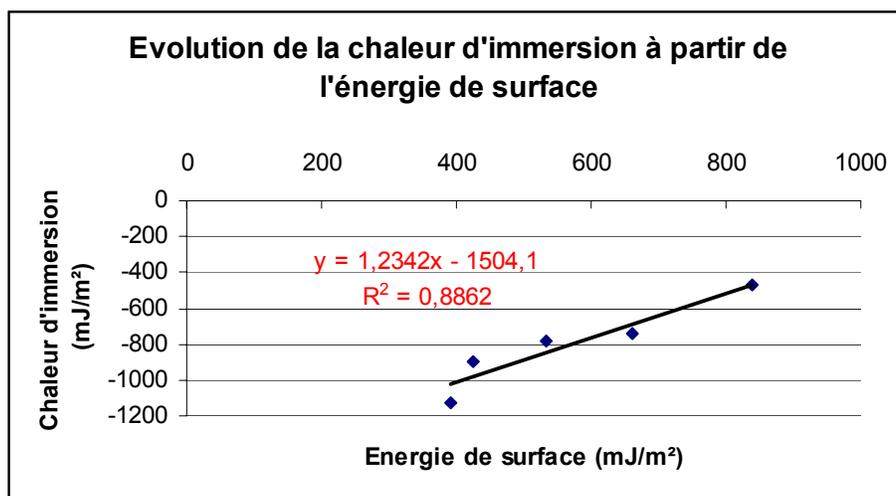


Figure 4.11. Relation entre la chaleur d'immersion à partir des énergies de surface pour les composés gonflants (montmorillonites) : évolution en fonction du cation compensateur alcalin

On observe dans le cas des montmorillonites saturées par des cations alcalins que la pente obtenue entre la chaleur d'immersion et l'énergie de surface (égale à +1.2) est bien différent de la valeur théorique (égale à -1) (Figure 4.11). La chaleur d'immersion évolue en sens inverse de celle de l'énergie de surface : les composés ayant la plus forte énergie de cohésion (notamment la montmorillonite saturée au césium) sont les composés qui s'hydratent le moins. Dans l'interprétation de l'expérience d'immersion, nous prenons seulement en compte le processus d'hydratation des surfaces. Cette interprétation est correcte pour les matériaux non gonflants. Par contre, pour les composés gonflants et possédant des cations compensateurs hydratés, il faut décomposer le processus d'immersion en plusieurs processus : l'hydratation des surfaces, l'hydratation des cations et le gonflement. Nous pouvons observer que la courbe de la Figure 4.11 présente une évolution quasiment linéaire, mais en sens

inverse à celle correspondant aux matériaux gonflants. Cette différence semble montrer que l'enthalpie d'hydratation des cations joue un rôle important dans le phénomène d'immersion que l'on devrait plus rigoureusement nommer immersion-hydratation des cations, puisque cette expérience prend en compte les deux phénomènes. Si l'on reprend les valeurs d'énergie de surface du solide H°_s pour les matériaux gonflants et qu'on utilise la droite de régression de la Figure 4.10, on peut évaluer les enthalpies d'immersion correspondantes (Tableau 4.12), en négligeant le gonflement.

Composé	Energie de surface (en mJ/m²)	Enthalpie d'immersion obtenue (en mJ/m²)
Li-Mont	391	-362
Na-Mont	424	-387
K-Mont	532	-467
Rb-Mont	661	-562
Cs-Mont	838	-693

Tableau 4.12. Détermination des enthalpies d'immersion par utilisation des valeurs d'énergie de surface et de la droite de régression pour les matériaux non-gonflants

Composé	Enthalpie d'immersion prévue (en mJ/m²)	Enthalpie d'immersion Berend (en mJ/m²)	Différence entre les deux enthalpies
Li-Mont	-362	-1129	-767
Na-Mont	-387	-893	-506
K-Mont	-467	-780	-313
Rb-Mont	-562	-739	-177
Cs-Mont	-693	-467	226

Tableau 4.13. Comparaison entre les valeurs que nous obtenons et celles de Berend

L'idée est que la différence D entre l'enthalpie d'immersion prévue et l'enthalpie expérimentale d'immersion de Berend correspond à une chaleur d'hydratation des cations (Tableau 4.13).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé cette différence D avec les enthalpies d'hydratation des différents cations dans l'eau de Gerschel (1995) (Tableau 4.14) :

Composé	Différence (en mJ/m ²)	Enthalpie d'hydratation (en kJ/mol)
Li-Mont	-767	-515
Na-Mont	-506	-404
K-Mont	-313	-322
Rb-Mont	-177	-297
Cs-Mont	226	-263

Tableau 4.14. Comparaison de l'évolution entre D et les enthalpies d'hydratation des ions alcalins

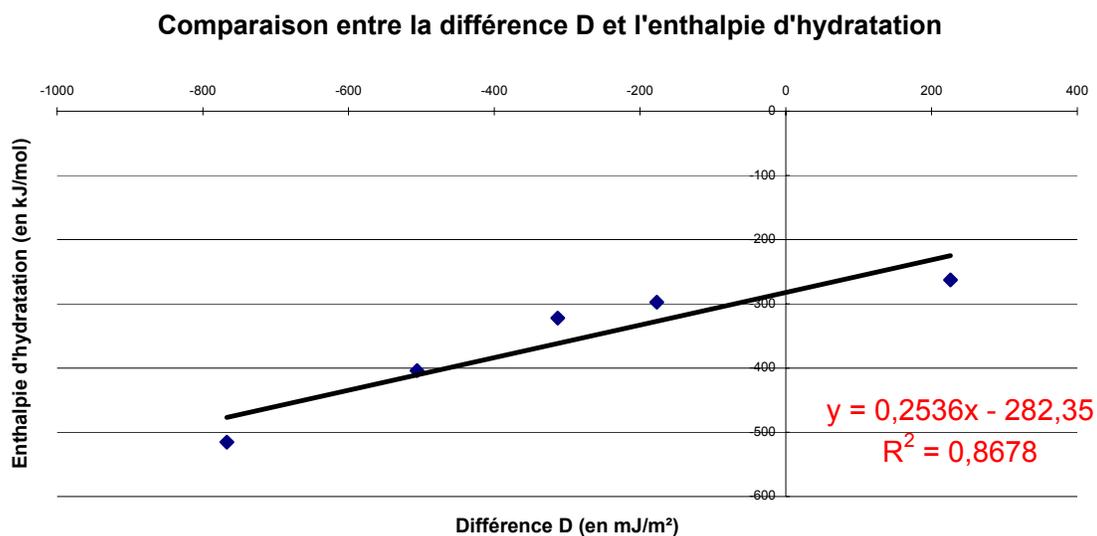


Figure 4.12. Courbe donnant la relation entre la différence D et l'enthalpie d'hydratation des cations

On note une évolution linéaire (Figure 4.12) qui permet de penser que l'hydratation des cations intervient fortement dans l'enthalpie d'immersion et que le gonflement semble négligeable.

4.2.2 Décomposition de l'immersion en processus d'hydratation élémentaires

Le cation interfoliaire dans une montmorillonite joue un rôle non négligeable, dans le phénomène de l'hydratation. Il est donc nécessaire de prendre en compte son hydratation dans le phénomène d'immersion. Ainsi en utilisant la courbe obtenue pour les composés non-gonflants, il est possible de déterminer l'enthalpie calculée à partir de l'énergie de surface déterminée théoriquement. Cette enthalpie d'immersion correspondant aux composés non-gonflants peut aussi être assimilée aux enthalpies d'hydratation des surfaces, si l'on reprend la décomposition de l'immersion proposée précédemment. Il est également nécessaire d'évaluer l'énergie de gonflement des feuillets plus tard. De cette manière, avec les valeurs de chaleurs d'immersion, d'enthalpie d'hydratation des surfaces et l'énergie de gonflement, il est possible de calculer l'énergie d'hydratation des cations.

Pour évaluer les différentes énergies d'hydratation, nous proposons donc de suivre le schéma suivant :

- Calcul de l'énergie de surface pour l'état sec du composé par les calculs électrostatiques
- Calcul de l'énergie de gonflement par les calculs électrostatiques en augmentant l'espacement interfoliaire et en assimilant la différence d'énergie de surface à l'énergie de gonflement (cf paragraphe 4.2.2)
- Calcul de l'énergie d'hydratation des surfaces à partir de la régression linéaire (Figure 4.13) entre l'énergie de surface et l'enthalpie d'immersion obtenue pour les matériaux non-gonflants. On peut donc considérer que l'enthalpie d'immersion correspond bien à l'énergie d'hydratation des surfaces
- Détermination de l'énergie d'hydratation des cations par différence Des énergies : $E_{\text{hydratation des cations}} = \Delta_{\text{imm}}H - E_{\text{gonflement}} - E_{\text{hydratation des surfaces}}$

Le modèle de détermination des énergies de surface pour l'état sec proposé par Douillard et Médout-Marère (2001) est basé sur les expériences d'immersion et une décomposition de

l'immersion en termes acide, basique et de Van der Waals pour représenter l'ensemble des interactions. Cependant pour les montmorillonites, ce modèle reste incapable de concilier les différentes hydratations : la modélisation électrostatique était donc l'unique solution pour déterminer l'énergie de surface des montmorillonites.

On doit cependant signaler que les expériences de spectroscopie vibrationnelle infra-rouge semblent montrer que l'hydratation principale est l'hydratation des cations compensateurs et que l'hydratation des surfaces est un phénomène assez faible énergétiquement (Rinnert, 2004), même si il est admis que les groupements silanols des surfaces participent à la structuration des réseaux de liaisons hydrogène des molécules d'eau (Humbert, 1991 ; 1995 ; Carteret, 1999). Toutefois, pour comprendre les fortes valeurs d'immersion obtenues pour les composés non-gonflants (comme les chlorites ou les micas) (Douillard et Médout-Marère, 2000), il est nécessaire d'invoquer l'existence et la forte proportion de l'énergie d'hydratation des surfaces.

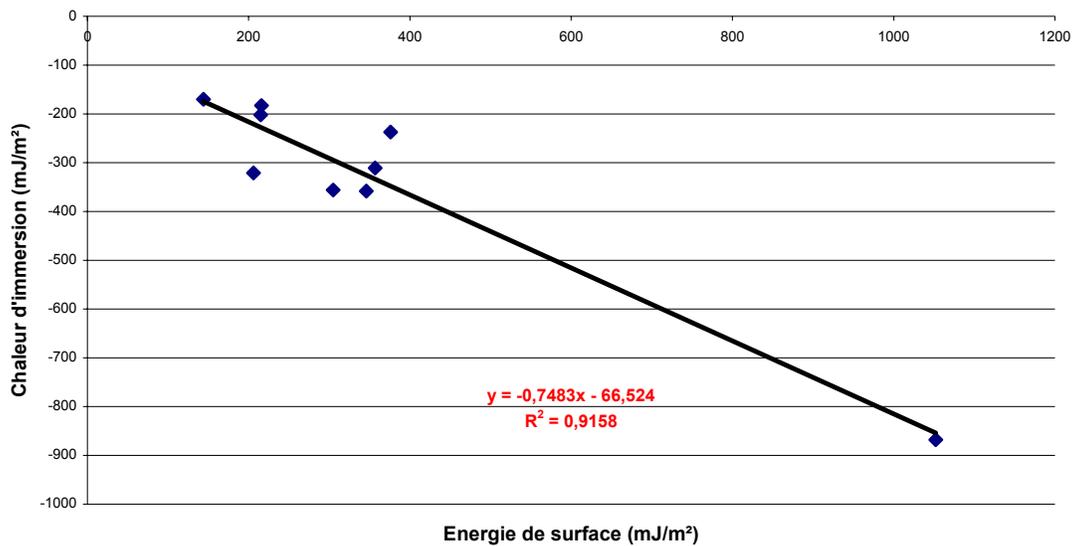


Figure 4.13. Courbe étalon permettant de déterminer l'énergie d'hydratation des surfaces des montmorillonites

4.2.3 Estimation théorique de l'énergie de gonflement

L'évaluation de l'énergie de gonflement se fait de la même manière que l'évaluation de l'énergie de surface : l'énergie de surface est calculée avec PACHA pour différentes distances interfoliaires afin de connaître l'évolution de l'énergie de gonflement en fonction de la distance interfoliaire. Pour chaque calcul d'énergie de surface, il est nécessaire de redéterminer la répartition des charges partielles, pour ensuite pouvoir déterminer l'énergie du cristal infini et du cristal fini.

Les résultats des calculs sont regroupés dans l'Annexe V. Il en ressort que les énergies de gonflement évaluées de cette manière n'influencent pas fortement les énergies de surface. En effet, les valeurs d'énergie de gonflement prennent des valeurs jusqu'à 50mJ/m². On propose donc de négliger la contribution de cette énergie dans l'immersion (en première approximation).

4.2.4 Evaluation théorique de l'énergie d'hydratation des ions à partir de l'immersion

Si l'on fait l'hypothèse que l'énergie de gonflement est négligeable, on peut alors calculer les énergies d'hydratation des surfaces et des cations (Tableau 4.15).

	Energie d'hydratation des cations (mJ/m ²)	Energie d'hydratation des cations (J/g)
Li	-767	-41,87
Na	-506	-31,5
K	-313	-9,72
Rb	-177	-7,31
Cs	226	16,46

Tableau 4.15. Energies d'hydratation des cations dans les argiles

On peut ainsi tracer l'évolution suivante d'énergie d'hydratation des cations en fonction du rayon du cation (Figure 4.14).

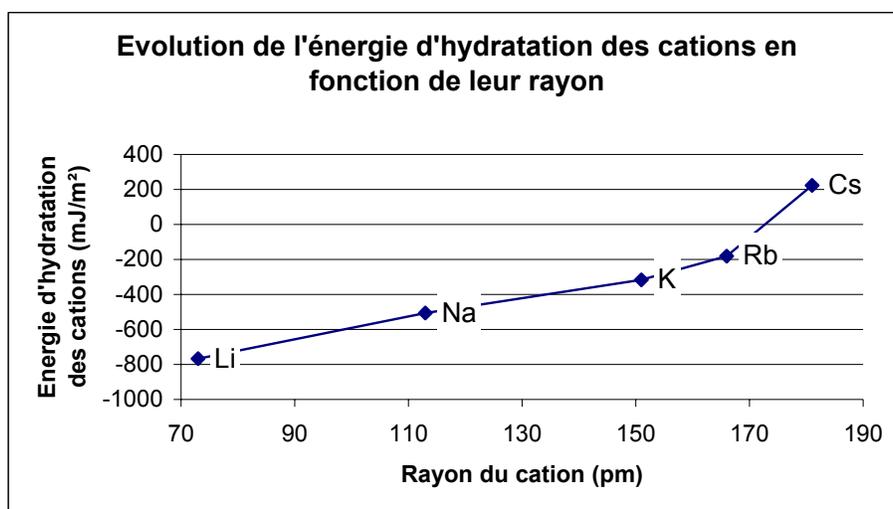


Figure 4.14. Evolution de l'énergie d'hydratation des cations en fonction du rayon du cation (Li, Na, K, Rb et Cs)

Les valeurs que nous trouvons pour les énergies d'hydratation des cations sont tout à fait comparables avec les valeurs déterminées par des modélisations moléculaires ou par

traitement des résultats expérimentaux (type Monte Carlo) (Chavez-Paez *et al.*, 2001 ; Zabat and Van Damme, 2000)

4.2.5 Spécificité du comportement des cations dans les smectites

Si l'on compare les énergies d'hydratation des cations déterminées précédemment avec celles déterminées pour les sels en solution (Gerschel, 1995), on constate qu'elles sont bien corrélées et surtout que la première est toujours inférieure à la seconde (Figure 4.15).

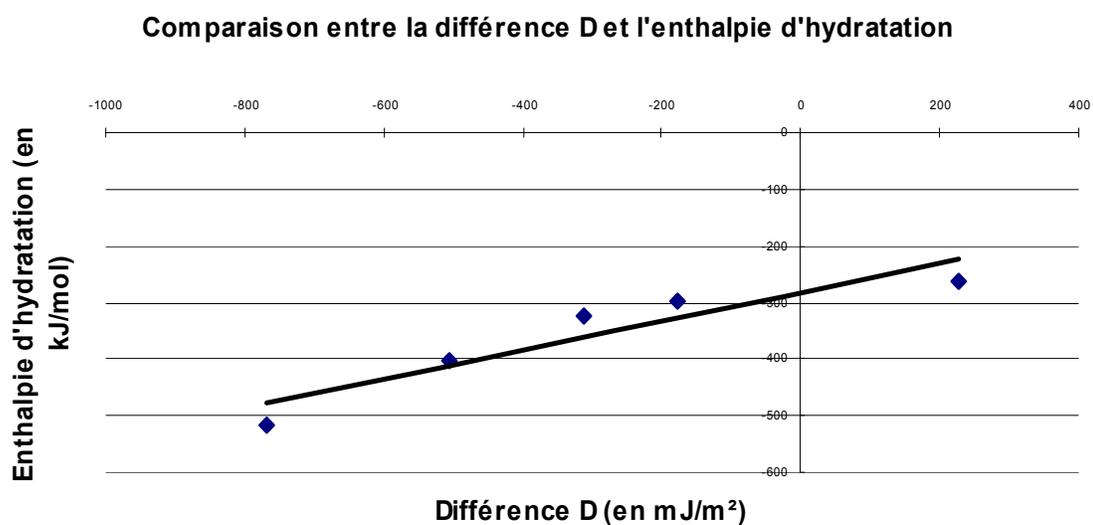


Figure 4.15. Comparaison entre les énergies d'hydratation des cations dans la montmorillonite et celle des cations en solution saline.

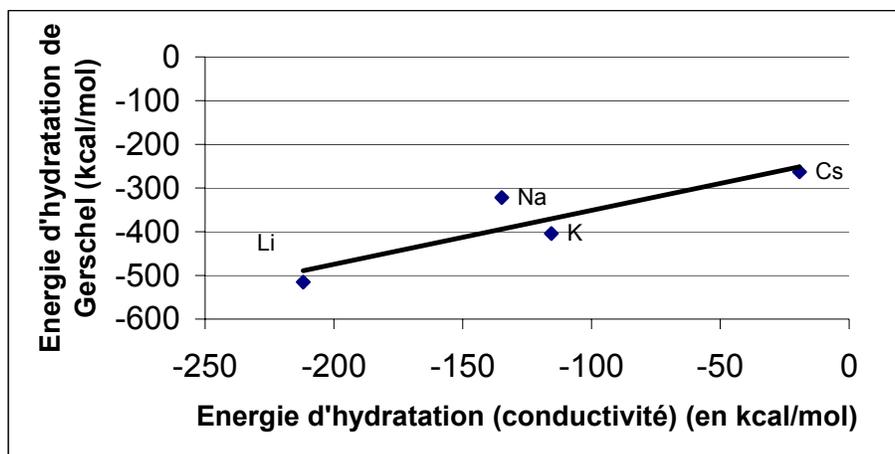


Figure 4.16. Relation entre l'énergie d'hydratation des cations en solution et la différence D correspondant à l'énergie des cations dans l'espace interfoliaire

Ce résultat peut être interprété de la manière suivante : (i) soit l'hydratation des cations dans l'espace interfoliaire n'est pas totale, (ii) soit l'hydratation des argiles comporte un ou des mécanismes plus complexes qui nécessitent beaucoup d'énergie (pour dissocier les cations de la surface, par exemple)

4.2.6 Discussion sur les moteurs de l'hydratation

Nous avons déterminé les énergies d'hydratation des surfaces et des cations. Grâce à ces résultats, nous pouvons dire que le moteur de l'hydratation dépend du cation compensateur présent dans la structure (cf Figure 4.17.). Ainsi, on observe que pour les montmorillonites sodiques et lithiques, les cations compensateurs ont une hydratation que libère beaucoup plus d'énergie que l'hydratation des surfaces. Le moteur de l'hydratation pour ces composés sera donc essentiellement le cation. Pour les montmorillonites possédant des cations plus gros dans l'espace interfoliaire et plus structurant, ce sont les surfaces qui jouent un rôle prépondérant pour l'hydratation.

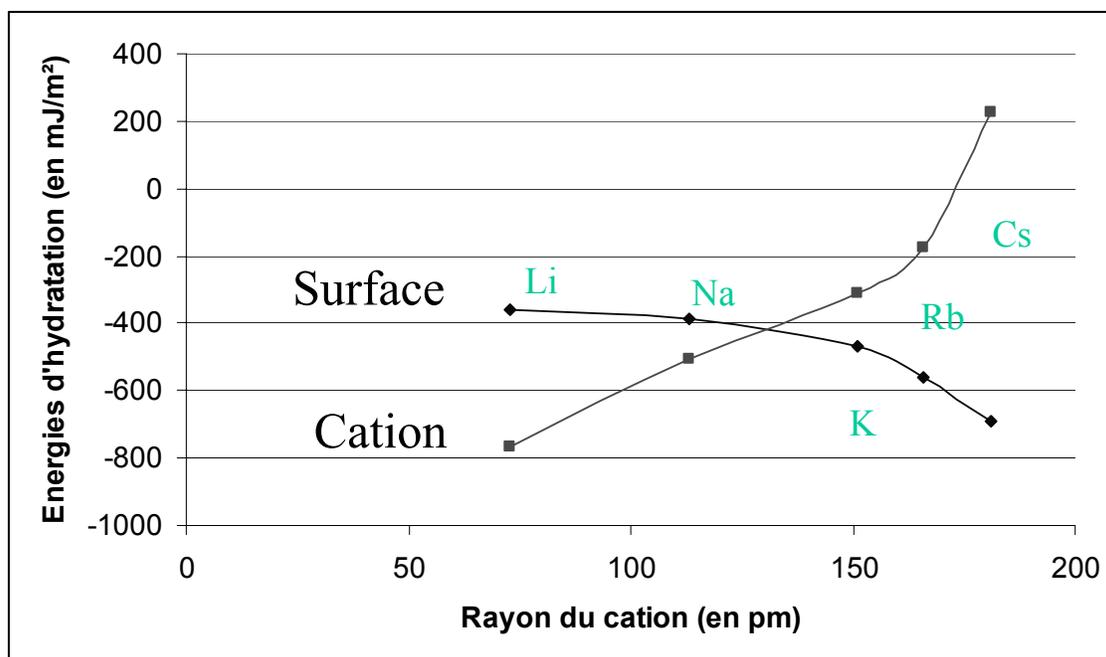


Figure 4.17. Energies d'hydratation des surfaces et des cations en fonction du rayon du cation : mise en évidence de l'importance de la nature du cation sur le moteur de l'hydratation

4.2.7 Détermination des énergies d'hydratation des cations par la conductivité électrique

Comme il nous est impossible de comparer nos valeurs théoriques avec des valeurs expérimentales, nous avons étudié les variations d'énergie d'activation de saut de cations induites par l'hydratation. Lors de l'hydratation, les cations sont soumis à plusieurs phénomènes : les cations sortent du site d'accueil hexagonal présent dans la structure, ils sont hydratés et s'affranchissent de l'influence de la surface. Toutes ces interactions existant entre la surface et le cation sont prises en compte par les expériences de conductivité électrique. En effet, l'énergie d'activation du saut de cation est fonction de plusieurs critères : l'état d'hydratation des cations et l'espace disponible pour la migration des cations dans l'espace interfoliaire. L'idée est donc de relier l'énergie d'hydratation à la différence des énergies d'activation entre l'état sec et l'état hydraté. En effet, si l'on considère que le gonflement est négligeable, alors les seules différences existant entre les deux états sont les différences d'interaction entre le cation et son site d'accueil : (i) pour l'état sec, le cation est fortement fixé à son site d'accueil et la migration du cation se fait seulement si le cation peut vaincre

l'attraction du feuillet et (ii) pour l'état hydraté, les molécules d'eau écrantent en partie les interactions cation-feuillet, ce qui facilite le mouvement du cation et donc sa migration. La différence des deux énergies d'activation est donc fortement liée à l'énergie d'hydratation des cations qui correspond à l'énergie dégagée par le cation lors de la fixation des molécules d'eau.

Les expériences de conductivité ont été décrites et les résultats sont donnés en Annexe IV.

	Etat sec (eV)	Etat hydraté (eV)	Energie d'hydratation (eV)	Energie d'hydratation en kJ/mol
Li	1,12	0,9	0,22	882
Na	1,02	0,9	0,12	481
K	0,89	0,75	0,14	561
Cs	0,82	0,8	0,02	80
Ca	0,73	0,74	-0,01	-40
Pure	0,9	0,8	0,1	401

Tableau 4.16. Energies d'activation des cations dans la montmorillonite

Dans le Tableau 4.16, nous observons que, pour Ca-Mont, l'énergie d'hydratation est négative mais très faible. L'influence de l'eau sur la mobilité de ce cation est très faible : le cation Ca semble avoir une énergie d'hydratation faible dans l'espace interfoliaire. Toutefois, nous n'avons pas de résultat théorique à comparer à nos valeurs expérimentales, en l'absence de données d'immersion et de surface spécifique.

Pour les autres cations, on obtient une évolution cohérente avec celle obtenue de manière théorique (Figure 4.18) : on observe une augmentation de l'énergie d'hydratation lorsque l'on passe de Li à Cs.

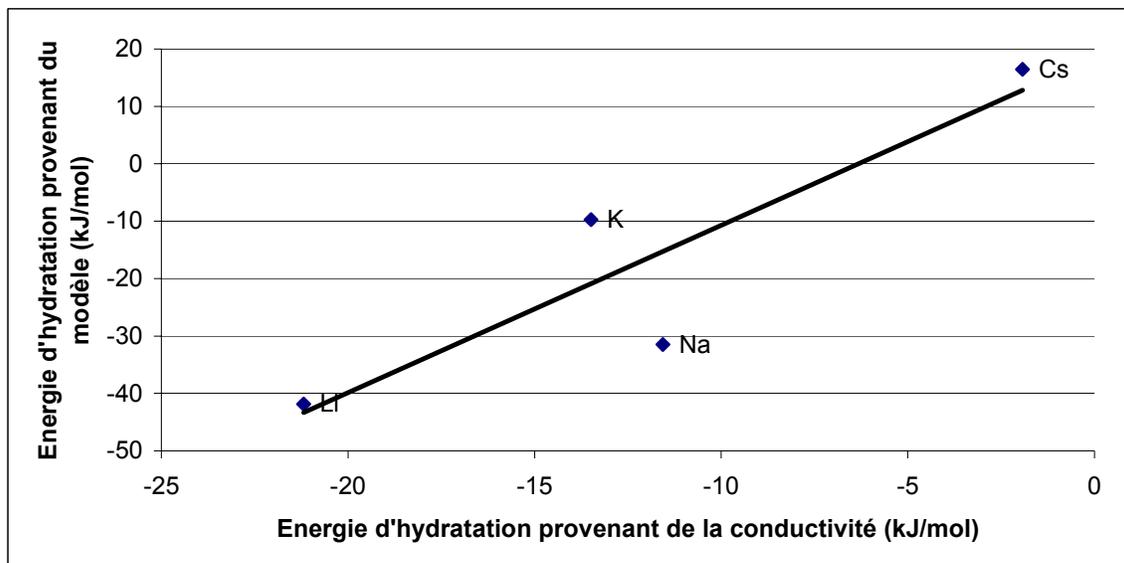


Figure 4.18. Corrélation entre les énergies d'hydratation du cation obtenues par conductivité et celles obtenues par le modèle théorique

On peut donc conclure de cette étude de conductivité électrique que les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats du modèle théorique. Ce résultat important permet de justifier l'interprétation que nous avons utilisée pour étudier les valeurs de conductivité et d'énergie d'activation de saut de cation pour chaque humidité relative et chaque cation : les mesures de conductivité électrique permettent de suivre le mouvement du cation, quelque soit son état d'hydratation.

5 Conclusions et Perspectives

Approche expérimentale et théorique :

Nous avons mené ce travail de thèse en adoptant une approche originale par plusieurs aspects. Tout d'abord notre approche est multi-échelle pour le composé soumis à des humidités relatives comprises entre 0 et 97% HR et porte sur tous les cations alcalins. C'est une des premières études qui s'intéresse à la caractérisation à la fois des échelles microscopique et mésoscopique pour le composé en poudre. Ensuite, nous avons caractérisé le comportement de chaque composante du système « argile-eau » : cations, eau et feuillets. Pour cela l'utilisation et la validation de techniques sur des matériaux fortement déformables, tels que les argiles, a été réalisée : la thermoporométrie et la conductivité électrique à différentes humidités relatives. Nous avons ainsi déterminé les propriétés respectives de la structure de l'eau d'hydratation et la mobilité des cations au fur et à mesure de l'hydratation. Enfin, une modélisation de type électrostatique est mise en place pour déterminer théoriquement les énergies de surface pour l'état sec et les énergies d'hydratation des cations à partir des chaleurs d'immersion.

Résultats :

1) Gonflement des mésopores.

La caractérisation des propriétés de l'eau dans la structure argileuse et la détermination des tailles de pores par la thermoporométrie à différentes humidités relatives permet de mettre en évidence que **le gonflement des argiles à l'échelle mésoscopique pour tous les cations** : les tailles de pore observées en thermoporométrie pour l'échelle mésoscopique (par adsorption d'azote et traitement BJH) augmentent à partir d'une certaine humidité relative qui dépend du cation. Les valeurs initiales sont comparables à celle obtenue pour l'état sec. **Pour Li et Na, le gonflement mésoscopique se produit dès les faibles humidités relatives (dès 54%HR), alors que pour les autres cations (K, Cs et Ca), il se produit à plus haute HR (comprises entre 75 et 97%HR).** Ces résultats montrent des différences fortes dans la séquence d'hydratation : le gonflement mésoscopique que nous assimilons à un gonflement osmotique se produit en même temps que l'hydratation des espaces interfoliaires pour Li et Na, alors qu'il se produit après pour les autres cations. Un plus grand nombre d'expériences de thermoporométrie pour des points intermédiaires entre les HR de 75% et 97% permettrait de suivre cette évolution de manière plus précise. De même,

suivre l'évolution de la taille de porosité pour des HR supérieures à 97% pourrait apporter des informations importantes sur l'évolution de cette porosité aux fortes HR. En complément de nos résultats, il serait pertinent de comparer les valeurs de taille de porosité avec celles obtenues par RMN du proton (technique en cours de développement à l'IFP).

2) Définition de l'état sec.

La détermination de l'état sec et notamment la température nécessaire pour atteindre cet état est une condition nécessaire pour étudier l'état hydraté. Les expériences d'analyse thermique à vitesse contrôlée que nous avons réalisées pour tous les cations compensateurs montrent que la température de 200°C est la température pour laquelle les échantillons sont proches de l'état sec lorsqu'ils se trouvent sous flux d'argon. Pour réaliser nos expériences, nous avons choisi de se placer à cette température lorsque c'était possible. Pour les isothermes d'adsorption d'azote et d'eau, nous avons fixé la température à 150°C sous vide secondaire. La détermination d'un état de référence de l'état sec pour tous les échantillons permet de comparer les différents résultats obtenus.

3) Mobilité des cations en fonction de l'humidité des cations

La caractérisation des propriétés des **cations compensateurs** peut être suivie par les mesures de conductivité électrique. Pour cela, nous avons réalisé les expériences aux états sec (200°C), saturé et intermédiaires. Pour les états intermédiaires, un couplage entre les résultats des expériences d'ATVC et les isothermes d'adsorption permet de relier la température de traitement à la HR. Un comportement différent est clairement identifié pour les cations Li et Na d'une part et K, Ca et Cs d'autre part : **les cations Li et Na ont une forte énergie d'activation pour l'état sec qui diminue fortement pour les états hydratés et les cations K, Cs et Ca ont une énergie d'activation basse qui diminue puis augmente avec l'HR.** Il apparaît cependant que l'énergie d'activation de saut des cations reste plus forte pour Li et Na pour les états secs et pour les états intermédiaires. Cette observation conforte donc les idées que (1) les gros cations (K et Cs) ou les cations présentant une forte énergie d'hydratation (Ca) emprisonnent de plus grandes quantités d'eau dans leur sphère d'hydratation et semblent moins liés au feuillet pour les états hydratés et (2) les cations Li et Na sont plus fortement ancrés dans la structure argileuse et peuvent entrer dans les cavités hexagonales. A partir de

ces résultats d'énergie d'activation, nous pourrions déterminer les coefficients de diffusion des ions pour les différents états d'hydratation étudiés.

4) Influence du cation sur la structuration de l'argile.

La comparaison des isothermes d'adsorption d'eau en fonction des différents cations montre que les argiles sodiques et lithiques présentent les plus fortes capacités de rétention d'eau par rapport aux autres argiles. Contrairement à ce qui est envisagé pour les cations, les argiles saturées avec des cations Li ou Na absorbent donc beaucoup plus d'eau dans leur structure que les argiles saturées par des cations Ca, K ou Cs. L'explication la plus avancée est que **la structuration des argiles sodique et lithique est moins forte que celle des autres argiles gonflantes (K, Cs et Ca)**. Les feuillets et les particules peuvent donc se séparer beaucoup plus facilement dans le cas des argiles Li et Na que pour les autres cations.

Pour l'échelle microscopique, il serait nécessaire de déterminer au moyen des énergies de surface et des valeurs d'enthalpies de mouillage la taille des particules au fur et à mesure de l'hydratation, comme nous l'avons fait pour l'état sec.

5) Séquence d'hydratation complète des argiles

La combinaison des résultats de DRX, de thermoporométrie et de conductivité électrique permet de distinguer deux séquences d'hydratation : une pour les cations Na et Li et une pour les cations Ca, K et Cs. La différence fondamentale concerne le remplissage de la mésoporosité : pour les petits cations (cf Figure 5.1), il se produit en même temps que l'interfoliaire, alors que pour les gros cations ou les cations fortement chargés, il se produit après le remplissage à deux couches d'eau. Donc, **pour les cations Li et Na, il apparaît que l'hydratation des espaces mésoscopiques est énergétiquement aussi favorable que l'hydratation des espaces interfoliaires pour la deuxième couche d'eau. Par contre, pour les autres cations, c'est l'hydratation de l'espace interfoliaire jusqu'à deux couches qui est énergétiquement stabilisant**. C'est un point clé dans la compréhension de l'hydratation des argiles.

Ces premières étapes de l'hydratation pourraient être observées au MET environnemental.

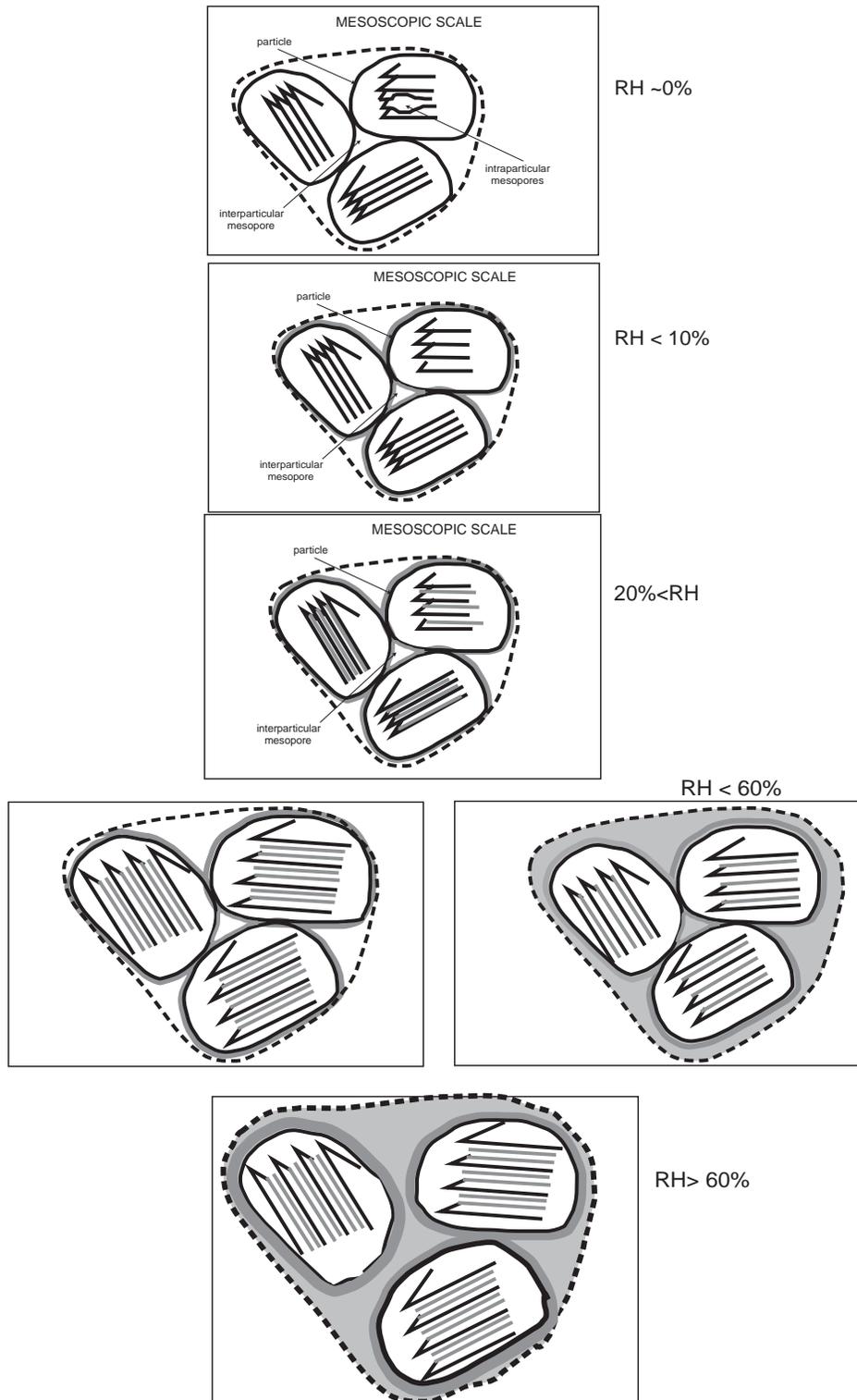


Figure 5.1 Séquence d'hydratation pour les argiles sodiques et lithiques

6) Modèle énergétique : structuration des argiles en fonction du cation

Parallèlement à ces études expérimentales, nous avons mis en place un modèle énergétique basé sur des calculs électrostatiques. Grâce à ce modèle nous avons déterminé les moteurs de l'hydratation d'une part et relier les énergies macroscopiques à la structure microscopique d'autre part. L'évolution des énergies de surface pour l'état sec en fonction du cation compensateur est compatible avec l'augmentation de tailles des mésopores obtenue par traitement BJH des isothermes d'adsorption et donc de tailles de particules de tailles des mésopores obtenue par traitement BJH des isothermes d'adsorption : **l'ordre des énergies de surface est Cs>Rb>K>Ca>Na>Li**. Ces premiers calculs montrent l'importance de la nature du cation sur la structuration de l'argile tant au niveau de l'interfoliaire, qu'au niveau des particules. On retrouve alors l'évolution que nous avons observé dans la partie expérimentale : les cations Li et Na sont les cations présentant (i) expérimentalement la plus faible taille de mésoporosité pour l'état sec et un gonflement mésoscopique précoce par rapport aux autres cations et (ii) théoriquement les plus faibles énergies de surface qui sont le reflet des énergies de cohésion. Grâce à ces calculs et aux valeurs d'énergies de surface, il est possible d'expliquer la structuration forte généralement observée pour les gros cations et les cations fortement chargés et la structuration plus faible des argiles saturées par les petits cations.

7) Modèle énergétique : moteurs de l'hydratation en fonction du cation

En comparant nos résultats avec les valeurs de chaleurs d'immersion, il est clair que l'hydratation des cations joue un rôle non négligeable lors de l'immersion d'une argile gonflante. En effet, l'accord entre la théorie de l'immersion et les valeurs d'énergie de surface, qui existe pour les matériaux argileux non gonflants, n'existe plus pour les argiles gonflantes : il est nécessaire de décomposer l'hydratation des argiles gonflantes en processus d'hydratation élémentaires (hydratation des surfaces, hydratation des cations et énergie de gonflement). Le modèle proposé permet de déterminer l'énergie d'hydratation des surfaces en connaissant la chaleur d'immersion, puis l'énergie d'hydratation des cations. Il permet de montrer que **l'énergie d'hydratation des cations dans l'espace interfoliaire est toujours inférieure à celle obtenue pour les sels en solution**. La structure de l'argile joue donc un rôle dans l'hydratation des cations : on peut penser que l'hydratation des cations n'est pas complète dans l'espace interfoliaire ou que l'énergie dégagée est consommée pour un autre

processus (comme par exemple un processus de structuration). Nous avons également clairement montré que l'influence du cation sur l'immersion dépendait de la nature du cation : le dégagement de chaleur le plus fort est obtenu pour les argiles saturées par Li et Na. Cette remarque est cohérente avec nos interprétations précédentes : **seules les argiles lithiques et sodiques ont une structuration faible qui leur permet de s'hydrater totalement en s'exfoliant (pour de très fortes HR)**. On obtient ainsi par les chaleurs d'immersion et les surfaces spécifiques déterminées par Berend (1991) que **les énergies d'hydratation des cations et celles des surfaces évoluent en sens inverse en fonction de la taille des cations** (cf Figure 5.2). De plus, toutes les énergies d'hydratation sont exothermiques, sauf pour Cs. Ainsi l'hydratation du cation domine l'hydratation des espaces interfoliaires de l'argile pour Li et Na, alors que ce sont les surfaces chargées qui dominent pour les autres cations.

En perspective, des expériences d'ATD-ATG permettraient également d'obtenir des énergies d'hydratation des cations, que l'on pourrait comparer avec les résultats de conductivité électrique et les résultats obtenus par le modèle, à condition de pouvoir distinguer les différents types d'eau qui s'échappent de la structure.

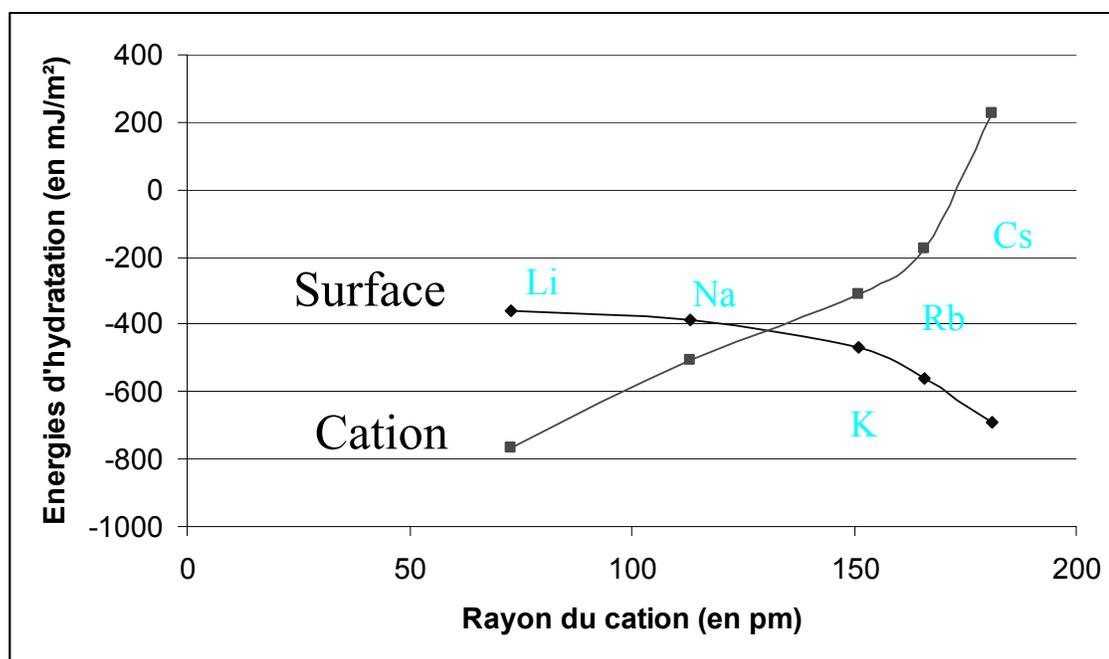


Figure 5.2. Evolution de l'énergie d'hydratation des cations en fonction du rayon du cation compensateur

8) Distinction des différentes eaux dans la structure argileuse.

D'un point de vue plus fondamental, nous avons réussi à distinguer les différents types d'eau présents dans une argile par la thermoporométrie. En effet, si les résultats de thermoporométrie ne donne pas la taille de pores attendue et correspondant à la taille de pores déterminée pour l'état sec, cela signifie que l'effet structurant des cations et des surfaces est prépondérant. Si l'on admet cela, il s'ensuit que, à l'humidité relative considérée, l'eau détectée est une eau liée. Dès que l'on atteint la taille de pore équivalente à celle obtenue pour l'état sec, on peut considérer qu'on observe une eau qui est seulement influencée par la taille de pore. Nous avons également montré par thermoporométrie que l'eau libre n'apparaissait que pour les très fortes HR (proches de 97%). L'étude comparative des différents types d'eau entre thermoporométrie et spectroscopie infra-rouge pourrait s'avérer nécessaire pour caractériser les différents types de manière fine, puisque l'ATVC ne le permet pas. La connaissance du comportement des différents types d'eau permettrait la prévision des coefficients de diffusion des molécules d'eau, nécessaires pour la modélisation multi-échelle.

Vers la compréhension de l'hydratation

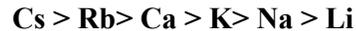
Nous avons clairement montré l'influence de la mésoporosité sur l'hydratation des argiles sodiques et lithiques par rapport à l'espace interfoliaire, et l'influence plus faible pour les cations plus gros. Comment peut-on l'expliquer ?

En étudiant les actions des différents composants du système, nous arrivons au classement suivant selon les cations :

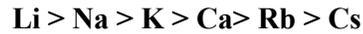
- Dans l'espace interfoliaire
 - L'énergie d'hydratation des cations permet de classer les cations en fonction de leur capacité à s'hydrater dans l'argile :
$$\mathbf{Li > Na > K > Ca > Rb > Cs}$$
 - L'énergie d'hydratation des surfaces qui permet de classer les cations en fonction de la capacité de la surface basale interfoliaire à s'hydrater dans l'argile :

$$\mathbf{Cs > Rb > Ca > K > Na > Li}$$

- Les énergies de cohésion ou énergies de surface permettent de quantifier les interactions entre feuillets agissent :



- L'énergie d'activation de saut de cation qui caractérise la difficulté à accéder aux cations à l'état sec :



- Dans les mésopores

- Le seul classement que nous pouvons faire concerne l'hydratation des surfaces (et des cations éventuels). L'interprétation des résultats de thermoporométrie et d'adsorption d'eau permet de distinguer le comportement des mésopores pour les argiles contenant les cations Li et Na d'une part et K, Cs, Ca d'autre part.

En comparant ces deux groupes, tous les paramètres semblent fortement influents. Dans le cas de Li et Na, l'hydratation des surfaces basales est énergétiquement moins favorable que l'hydratation des cations interfoliaires. Or on observe d'abord une hydratation des surfaces dans les mésopores, puis un remplissage simultané des mésopores et de l'espace interfoliaire. Par contre, pour les cations ayant de forts rayons atomiques, les observations sont différentes : l'eau semble rentrer dans l'espace interfoliaire dès les basses HR.

Quelles implications pour le stockage ?

Comme nous l'avons vu, les phénomènes de l'hydratation des argiles, de la mobilité (et donc de la rétention) des cations sont fortement liés. De plus, en fonction du cation compensateur, le comportement de l'argile est différent, notamment en ce qui concerne le gonflement. Les argiles saturées par des cations alcalins Li ou Na gonflent plus tôt et de manière plus forte que les argiles saturées avec des cations plus structurants et plus gros. Dans le cadre du stockage, atteindre des valeurs de l'humidité relative de l'ordre de 30% (voire plus bas) signifie que l'on se trouve au-dessous de la HR de remplissage de l'espace interfoliaire avec une couche d'eau complète et donc que l'on se place en dessous des conditions de gonflement : le gonflement n'aura lieu que lorsque le système de stockage sera refermé et commencera à se saturer en eau.

Une autre conclusion de ce travail est que l'argile MX80 possède un comportement plus proche de l'argile homoionique Ca que de l'argile homoionique Na, alors que la

composition de l'espace interfoliaire contient deux fois plus de Na que de Ca. En effet, les expériences de thermoporométrie, d'adsorption et de conductivité conduites avec l'argile mixte donnent des résultats compatibles avec ceux obtenus avec la montmorillonite Ca. Cela signifie que l'influence du cation Ca est très forte sur la structuration de l'argile et sur les propriétés du composé mixte : taille de porosité pour l'état sec et l'état hydraté, conductivité électrique et structuration de l'eau proche des surfaces.

Annexe I : Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée par l'échantillon

L'hypothèse de différents types d'eau dans les argiles a souvent été mise en évidence par des mesures de calorimétrie (Cases *et al.*, 1992), de résonance magnétique (Fripiat *et al.*, 1965) et récemment de mesures de densité (Raynal, 2005). On distingue assez classiquement l'eau libre (assimilable à l'eau liquide) de l'eau liée (correspondant à l'eau fixée aux cations et celle fixée aux surfaces). Pour aller plus loin, on peut supposer que l'on a cinq types d'eau : (1) l'eau libre ou l'eau située dans la porosité macroscopique et qui n'est que très faiblement influencée par les surfaces, (2) l'eau liée et fixée aux surfaces externes ou surfaces des particules, (3) l'eau des surfaces basales interfoliaires et (4) l'eau d'hydratation des cations.

Bien que la technique d'Analyse thermique à vitesse contrôlée ait été déjà utilisée pour essayer de distinguer encore plus précisément ces différents types d'eau (Van Damme, 1995; Bérend, 1991), ces expériences ont été reproduites afin d'obtenir plusieurs informations. Tout d'abord, pour montrer l'existence de différents types d'eau (première et deuxième couche d'eau d'hydratation des cations, eau d'hydratation des surfaces basales, eau d'hydratation des surfaces externes et eau libre). Cette distinction n'est faite qu'entre l'eau liée (correspondant à toutes les eaux d'hydratation des différents constituants de l'argile) et l'eau libre, par exemple par des mesures de spectroscopie infra-rouge (Pelletier, 2001 ; Jullien *et al.*, 2005). Toutefois, dans ce cas-là, nous aurions la possibilité de connaître les différentes proportions entre les types d'eau.

Dans une première partie, nous allons donc présenter la technique expérimentale, puis, dans une seconde partie, nous exploiterons les résultats obtenus.

Partie I : Présentation des expériences

L'analyse thermogravimétrique utilise un principe énergétique : plus la liaison entre les molécules d'eau et le solide est forte, plus la température nécessaire pour activer cette liaison et permettre à l'eau de s'évaporer est élevée. Elle consiste en une pesée continue des substances participant à une réaction donnée (dans notre cas, une déshydratation) avec une variation linéaire de la température en fonction du temps. C'est la thermogravimétrie vraie (Vallet, 1972). Si la température des substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas particulier limite de la thermogravimétrie vraie dénommée *thermogravimétrie isotherme*. La mesure de la masse est obtenue par indication du poids de l'échantillon. La

thermogravimétrie n'est donc pas une technique de mesure de masse absolue, mais est orientée sur la mesure de variations de masse. La mesure de masse est réalisée par un système de fléau : la force nécessaire pour obtenir la position du zéro pour le fléau correspond à la masse mesurée et cette force est estimée par un courant électrique. Le fléau doit avoir un faible coefficient de dilatation et une forte conductivité thermique, afin de ne pas trop influencer les mesures de poids. Plusieurs causes d'erreur de mesures peuvent exister : erreurs dues à des forces parasites (poussée d'Archimède, convection gazeuse, écoulement visqueux ou non visqueux du fluide de balayage, forces de Knudsen, effet brownien, effet des dégagements gazeux, charges électrostatiques et gravitation), erreurs dues à la température et l'humidité ambiante, les vibrations, l'horizontabilité, la dilatation thermique du fléau et le conditionnement de l'échantillon.

L'analyse thermique à vitesse contrôlée utilise également ce principe, mais de manière plus raffinée. En effet, dans cette technique, l'évolution de la température de chauffage est fortement liée à la perte de masse. Ainsi, tant qu'un certain type d'eau n'est pas totalement évaporé, la température de chauffage n'évolue quasiment pas (Rouquerol, 1989). Ceci permet d'éviter que différents types d'eau partent en même temps. Par contre, lorsque un faible départ d'eau (selon la résolution demandée) se produit ou qu'il n'y a pas de départ d'eau, la montée en température est assez rapide : dans notre cas, nous l'avons choisi à 6°C/min (ce qui correspond à la vitesse maximale de montée en température). Toutefois, comme nous le verrons plus tard, cela n'a réellement d'effet que pour les hautes températures (supérieures à 200°C environ).

Dans le cas des argiles, différents types d'eau sont présents et s'évaporent dans l'ordre suivant : eau libre, eau liée aux surfaces et aux cations et eau structurale (déshydroxylation du réseau). Selon les cations, il peut exister différents types d'eau d'hydratation : par exemple, le cation Na possède deux couches d'hydratation qui ne doivent pas être liées de la même façon. Ainsi, théoriquement, au plus cinq types d'eau peuvent être attendus (l'eau libre, l'eau liée aux surfaces, l'eau de première couche d'hydratation des cations, l'eau de deuxième couche d'hydratation des cations et l'eau structurale).

Les expériences d'ATVC menées ont été réalisées sur des poudres de montmorillonites saturées par des cations alcalins (Li, Na, K, Cs), par du calcium (Ca) et sur la montmorillonite pure constituée d'un mélange de cations ($2/3\text{Na}$, $1/3\text{Ca}$). Cette montmorillonite provient de la purification du matériau argileux MX80. Des analyses DRX

ont permis de montrer que l'argile obtenue après purification contenait également du quartz (ce qui ne modifie pas les résultats de ces expériences).

La préparation des échantillons pour ces expériences d'ATVC est la suivante : les différentes argiles sont placées dans un dessiccateur rempli d'eau distillée pendant trois semaines afin de saturer les argiles au niveau interfoliaire et au niveau mésoporeux. Pour des raisons pratiques, nous avons directement placé les échantillons dans les creusets plats en aluminium, utilisés pour l'ATVC, et dans le dessiccateur. Cette dernière précision est importante, car cela signifie que, malgré les soins apportés avant l'expérience (on tente de sécher correctement les creusets), il peut rester une certaine quantité d'eau, que l'on peut assimiler à de l'eau libre. Toutefois, comme nous l'avons dit précédemment, l'objectif principal est la distinction des différents types d'eau et une estimation de la température de départ de ces différents types d'eau pour permettre de réaliser des expériences de conductivité.

Une fois les échantillons hydratés, les creusets sont placés dans le porte-échantillon de l'appareil ATVC, un par un, pour éviter que les échantillons se dessèchent à l'humidité ambiante. Le traitement thermique réalisé est : pour les échantillons Na et Ca, nous avons réalisé (i) un balayage sous flux d'argon à température ambiante (entre 30 et 40°C) pendant deux heures, puis (ii) une montée en température à haute résolution (HR6) de la température ambiante jusqu'à une température de 550°C. Dans ce cas, la mesure de la masse est réalisée seulement dans la seconde étape. Le premier traitement permet d'éliminer l'humidité présente dans la cellule et sur les creusets. Pour les autres cations (Li, K, Cs et purifiée), nous avons directement réalisé la montée en température à haute résolution de la température ambiante jusqu'à 550°C. Deux précisions sont nécessaires : le choix de la température finale (550°C) vient du fait que les creusets utilisés sont en aluminium et ne résistent pas à une température de plus de 600°C (si l'on veut monter plus haut en température, il faut utiliser les creusets en platine) ; et la haute résolution HR6 correspond à la résolution de l'asservissement de la montée en température par rapport à la perte de masse.

Partie II : Exploitation des résultats

Différentes masses sont rassemblées dans un tableau bilan : masses initiales placées dans le dessiccateur (masses des argiles à humidité ambiante), masses du début de l'expérience d'ATVC (masses des argiles hydratées) et masses finales (masses des argiles sèches) :

	Masse initiale de poudre (en mg)	Masse hydratée (en mg)	Masse sèche (200°C)
Li	19.8	70.656	19.8085
Na	17.7	125.182	17.836
K	17.1	106.841	16.58
Cs	10,5	39.1368	10.7847
Ca	21.9	45.0783	22.5159
Purifiée	29.6	40.2767	26.0896

On obtient ainsi la courbe de la montmorillonite au lithium, notée Li-Mont, donnant la masse en % en fonction de la température en °C:

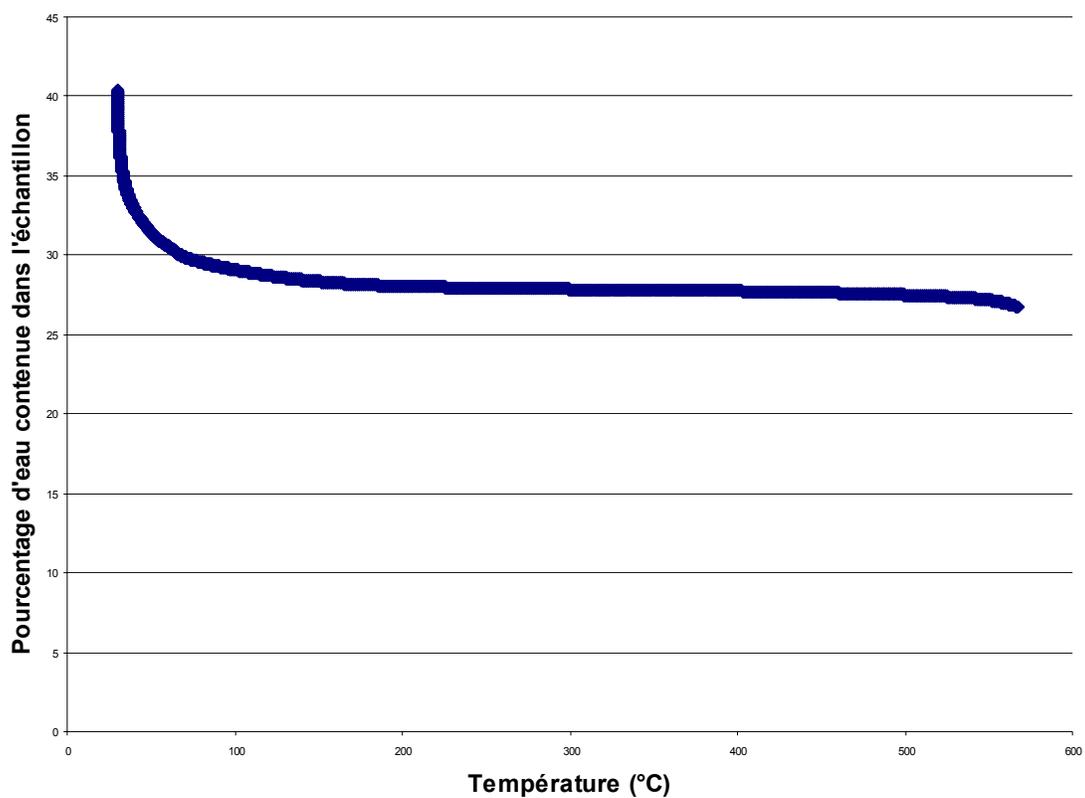


Figure I.1 : Courbe ATVC complète d'un échantillon Li-montmorillonite

La première observation est que la plus grande partie de l'eau qui s'évapore est de l'eau libre, (de 100% à 35% environ jusqu'à 40°C).

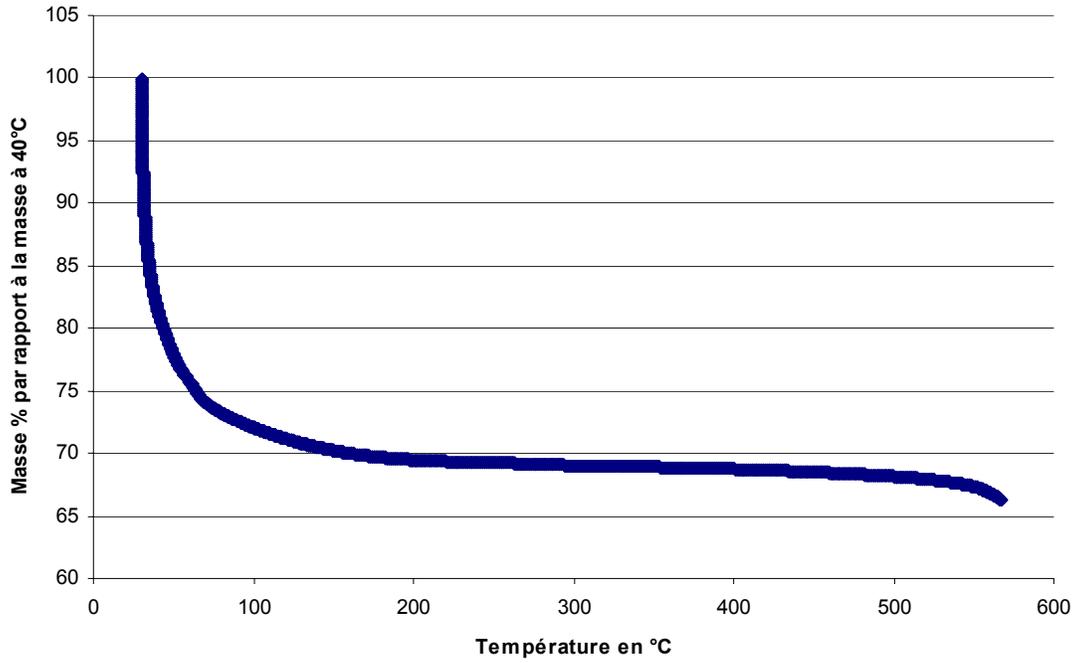
Les travaux de Bérend (1991) portent sur les effets pour des températures fortes : le choix de l'état initial est « échantillon dégazé à 100°C ». Elle suppose qu'à 25°C (sous vide), l'eau libre est évaporée et que c'est une partie importante de l'eau d'hydratation. Au-delà de 70°C, elle observe le départ d'eau, qui est principalement celle liée aux cations compensateurs, est une fonction quasi-linéaire de la température jusqu'à 400°C, avec une inflexion vers 250°C.

Nos résultats montrent que l'eau libre représente une fraction importante de l'eau d'hydratation, même si la pesée est entachée par la masse d'eau qui se trouve sur le creuset en aluminium et sur le porte-échantillon.

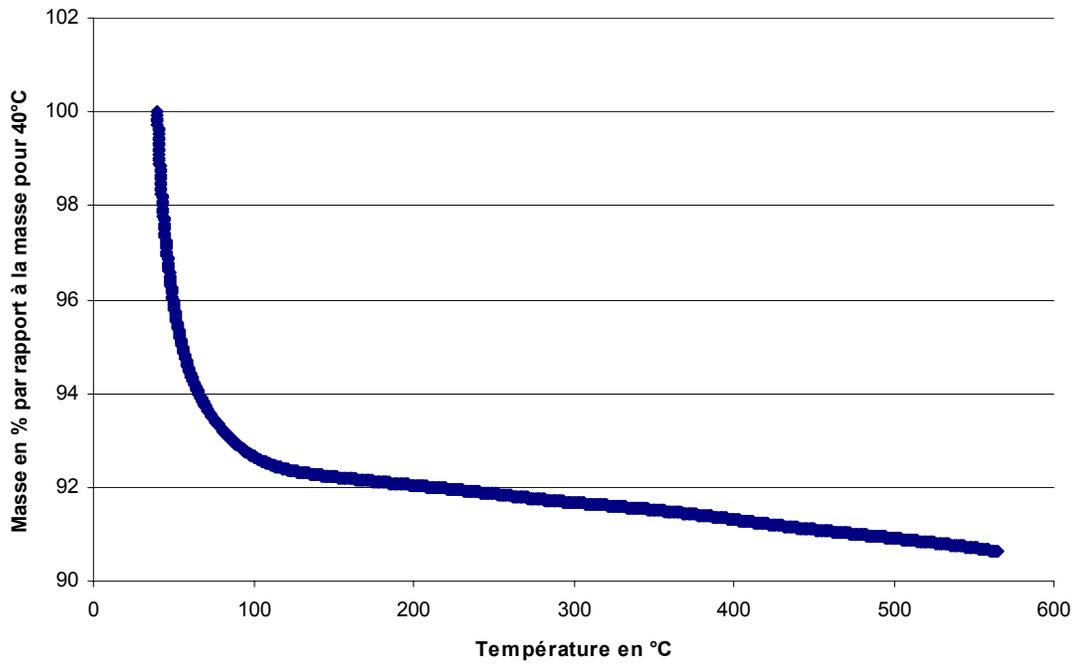
La plupart des courbes obtenues ne permettent pas de donner des informations sur les différents types d'eau dans les argiles, si on prend les courbes dans leur intégralité. En effet, l'impact du départ de l'eau libre est tel que, même le calcul de la dérivée et de la dérivée seconde ne permet pas de distinguer d'autres pics. Pour résoudre le système, nous proposons de considérer seulement les courbes à partir de 40°C, température pour laquelle, a priori, toute l'eau libre est quasiment partie.

Pour représenter ces courbes, nous transposons l'échelle et la masse initiale (correspondant à 100%) est la masse de l'échantillon à 40°C.

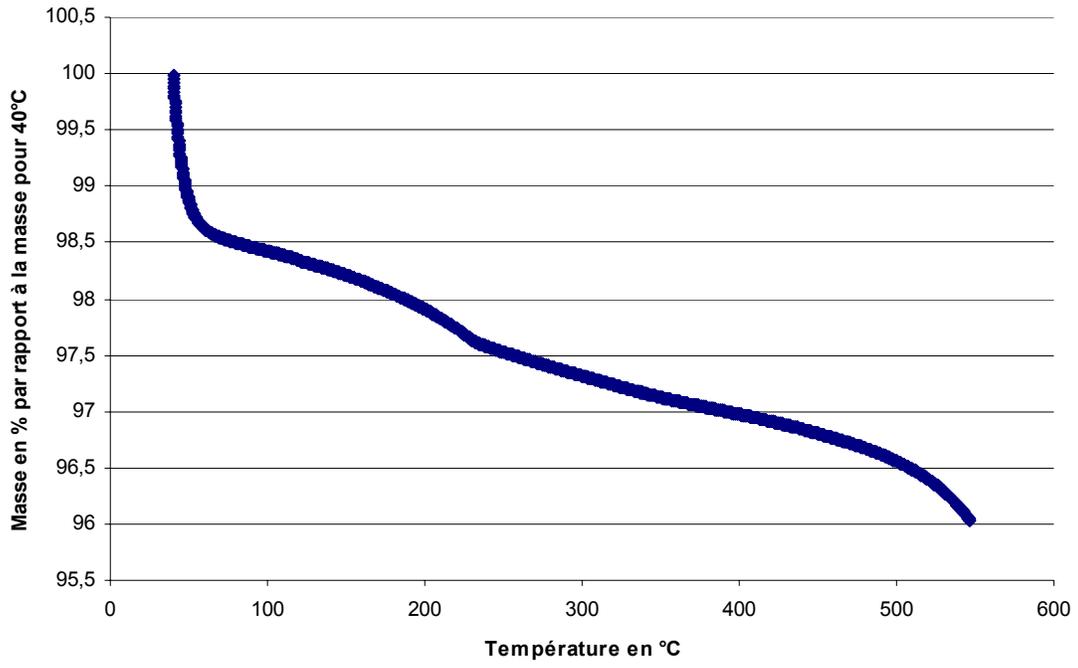
Courbe de Li-Mont



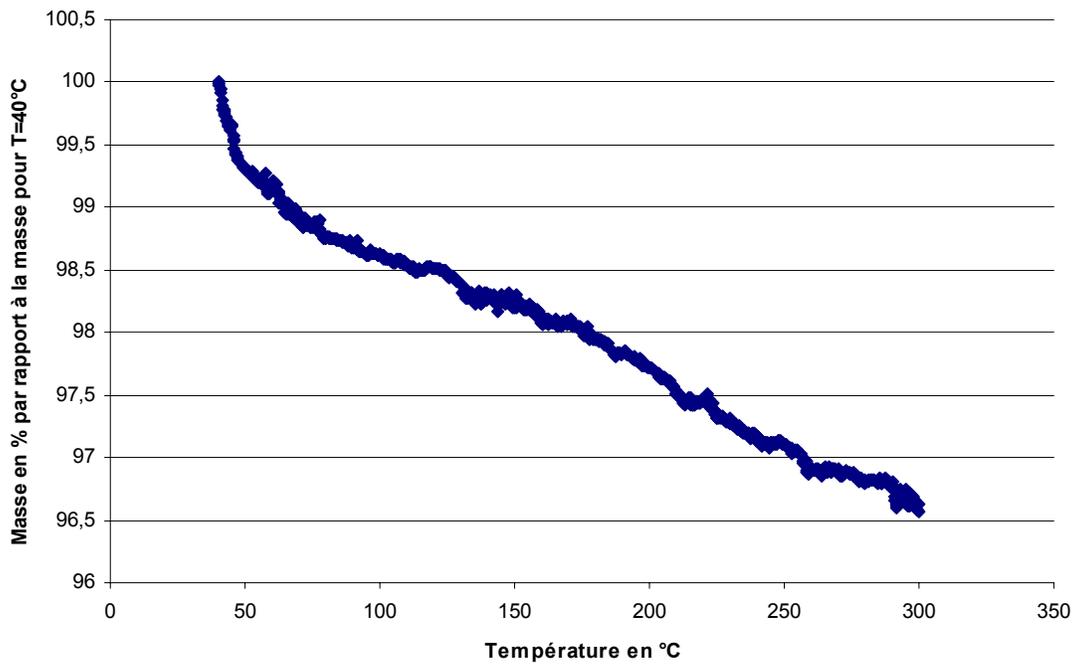
Courbe ATVC de Na-Mont



Courbe ATVC pour la K-Mont



Courbe ATVC de Cs-Mont



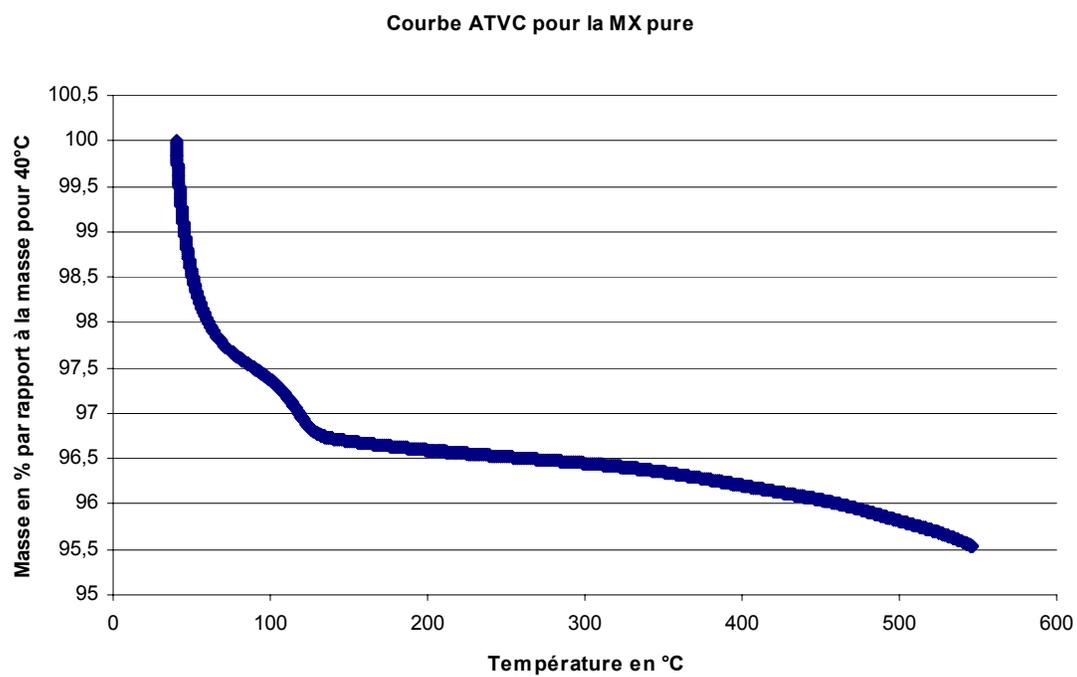
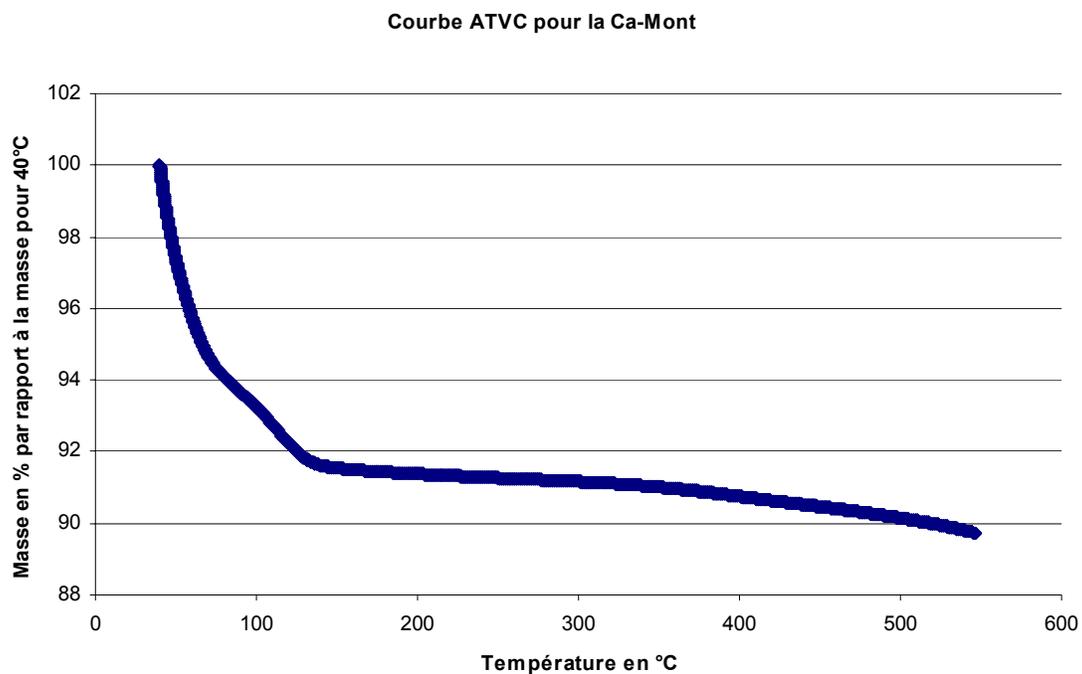


Figure I.2 : Courbes ATVC normalisées pour tous les cations étudiés (sans tenir compte de l'eau libre)

Après ce traitement des données, il apparaît différents types d'eau. En effet, on observe plusieurs modifications de pentes qui sont le reflet d'autant de types d'eau. Il apparaît en outre de fortes distinctions de teneurs en eau en fonction des cations considérés. On peut classer les quantités d'eau (autre que libre) de la plus forte à la plus faible en fonction du cation : $Li > Na = Ca > Mg > K > Cs$. On retrouve donc bien les évolutions décrites dans la littérature (Berend, 1991). Toutefois la distinction plus précise des différents types d'eau est impossible. Pour les expériences de conductivité, nous avons donc choisi les températures pour lesquelles apparaissent des points d'inflexion.

Annexe II : Electronégativité

L'électronégativité :

L'électronégativité est une grandeur chimique importante, considérée comme la troisième dimension du tableau périodique. Il serait cependant plus juste de parler des électronégativités, car il existe un grand nombre d'échelles, dont certaines sont formellement reliées entre elles. Les plus connues sont les échelles de Pauling, Mulliken-Jaffé, Allen et al. Ired-Rochow (Huheey *et al.*, 1998).

Nous allons tout d'abord définir le formalisme de ces électronégativités du point de vue chimique, puis du point de vue équationnel, avant de décrire la Méthode d'Egalisation des Electronégativités (EEM) (Parr et Yang ; 1994) utilisée dans .

1) Définition « chimique » de l'électronégativité :

Dans cette première partie, toutes les électronégativités sont des électronégativités intrinsèques de l'atome (état isolé) et sont notées χ_0 , par la suite.

Pauling a été le premier à définir l'électronégativité comme étant *l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer à lui les électrons* (Pauling, 1932). L'électronégativité n'est donc pas à l'évidence une propriété de l'atome isolé, mais plutôt une propriété de l'atome engagé dans une molécule, qui est soumis à l'influence de son environnement et des atomes qui l'entourent.

a) Echelle de Pauling :

Pauling a créé son échelle basée sur des données expérimentales d'énergies de liaison. Il faut remarquer qu'elle est arbitraire et choisie de façon à attribuer à l'hydrogène une valeur proche de 2 et à l'élément le plus électronégatif, le fluor, une valeur proche de 4. Cette électronégativité, qui est de nature empirique, est calculée à l'aide de la relation suivante (Chermette et Lissillour, 1985) :

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = k_p (D_{AB} - 0.5 \sqrt{(D_{AA} + D_{BB})})$$

où D_{AA} , D_{BB} , D_{AB} sont respectivement les énergies de dissociation des molécules A-A, B-B et A-B et k_p est la constante de la liaison.

Il existe d'autres échelles avec des unités plus claires (autres qu'une racine carrée de l'énergie) et, bien qu'il semble qu'un tel choix soit préférable, l'échelle de Pauling est la plus connue et la plus utilisée dans la littérature.

b) Echelle de Allred-Rochow

Allred et Rochow ont repris la définition de l'électronégativité de Pauling et ont introduit la force exercée par un atome sur ses électrons de valence des couches s et p (Huheey *et al.*, 1998) :

$$F = e^2 Z^* / r^2$$

Dans cette relation, la charge effective du noyau est celle définie par Slater et le rayon r correspond au rayon covalent.

Dans cette échelle, l'électronégativité est proportionnelle à cette force d'attraction F:

$$\chi_{AR} = 3590 ((Z^* - 0.35) / r_{cov}^2) + 0.74$$

On retrouve alors bien le fait que l'électronégativité augmente de la gauche vers la droite du tableau périodique puisque Z^* augmente selon les règles classiques du modèle de Slater.

c) Echelle de Mulliken-Jaffé :

Le système de Mulliken-Jaffé est la méthode de traitement des électronégativités qui présente la base théorique la plus solide. Mulliken suggère que deux des énergies associées à l'atome permettent de mesurer son électronégativité : l'énergie d'ionisation (EI) qui correspond à l'énergie pour arracher un électron et l'affinité électronique (AE) qui mesure la capacité d'un atome à former une espèce négative (Huheey *et al.*, 1998). On obtient ainsi :

$$\chi_{MJ} = (EI + AE) / 2$$

si les énergies sont exprimées en électron-volts (eV).

La relation suivante permet de relier l'électronégativité de Mulliken-Jaffé à celle de Pauling :

$$\chi_P = (\chi_{MJ} - 0.615) \times 0.336$$

On peut rappeler que l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique sont simplement deux énergies qui vérifient une équation polynomiale à peu près du second degré en première approximation (les termes de degré plus élevé sont petits). En effet, la représentation sur un même graphe de ces deux paramètres (EI et AE) est un moyen astucieux de donner une estimation de l'énergie d'un système en fonction de la variation de la charge électronique, en prenant pour origine l'énergie du composé neutre ($q=0$):

$$E(q=0) = 0 \text{ (cf figure I.1).}$$

Jaffé a remarqué que si la courbe d'énergie est utilisée sous cette forme, l'électronégativité selon Mulliken est égale à la pente de la tangente à la courbe à l'origine :

$$E = \alpha q + \beta q^2$$

où E est l'énergie totale en eV

$$\chi = dE/dq = \alpha + 2\beta q$$

Cette formulation permet une compréhension intuitive : elle indique qu'un atome est fortement électronégatif s'il cède beaucoup d'énergie (car sa couche énergétique croît rapidement) lorsqu'il acquiert de la densité électronique ; un autre atome sera moins électronégatif parce que sa courbe croît moins vite et, s'il est combiné avec un atome plus électronégatif, il ne dépensera pas autant d'énergie pour « escalader » sa propre courbe d'énergie.

On peut montrer très simplement la relation entre la définition de Mulliken et celle de Jaffé : si nous remplaçons q par +1 dans l'équation donnant E, nous obtenons l'énergie du cation +1, c'est à dire l'énergie de première ionisation. De même pour $q = -1$, l'énergie est l'affinité électronique au signe près. On peut alors écrire :

$$EI = E_{+1} = 1.\alpha + 1^2.\beta \quad \text{et} \quad -AE = E_{-1} = -\alpha + \beta$$

En soustrayant la seconde équation à la première, on obtient :

$$EI + AE = 2\alpha$$

On retrouve alors que α est bien l'électronégativité comme la définit Mulliken.

On écrit alors l'équation suivante :

$$E(q) = ((EI+AE)/2) q + ((EI-AE)/2) q^2$$

Remarquons que la définition de l'électronégativité n'obéit pas à la convention thermodynamique habituelle, tout comme l'affinité électronique, qui est positive quand elle est exothermique.

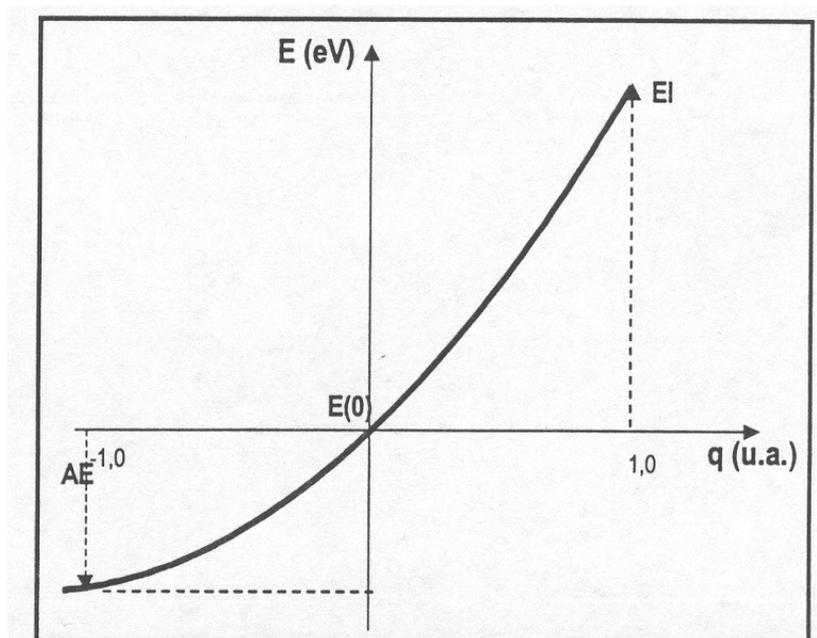


Figure II.1 : Courbe énergie en fonction de la charge pour un atome quelconque

Un des avantages de l'approche de Mulliken-Jaffé est de pouvoir traiter l'électronégativité d'atomes portant des charges partielles. On ne peut pas s'attendre à ce qu'un atome qui a perdu de la densité électronique possède la même électronégativité que celui qui n'a pas subi de modifications de son nuage électronique : le premier retiendra plus énergétiquement la densité électronique qui lui reste. Inversement, si un atome acquiert une charge négative partielle, sa capacité à accroître sa densité électronique sera diminuée. On peut le montrer en écrivant :

$$\chi = dE/dq = \alpha + 2\beta\delta = a + b\delta$$

où la charge partielle δ remplace la charge ionique q et où l'on a changé les constantes par commodité :

$$a = \alpha \text{ et } b = 2\beta$$

L'importance de cette équation vient du fait qu'elle illustre l'effet substantiel que la charge peut avoir sur l'électronégativité de l'atome. On peut supposer intuitivement qu'un atome chargé positivement est plus électronégatif que le même atome chargé négativement.

L'électronégativité de l'atome neutre, que l'on appelle aussi électronégativité intrinsèque, est donnée par χ . Il s'agit de l'électronégativité de l'atome dans l'état de valence particulier de la méthode de Mulliken. Le paramètre b est le coefficient de charge et mesure la variation de l'électronégativité en fonction de la charge. Mathématiquement, b est la dérivée seconde de l'énergie (la dérivée première de l'électronégativité) par rapport à la charge :

$$b = d^2E/dq^2 = d\chi/dq = EI - AE$$

Il définit donc la courbure de la parabole énergie-charge. D'un point de vue chimique, il correspond à un inverse de la capacité de charge ou polarisabilité.

Les atomes mous et polarisables ont des valeurs de b peu élevées, alors que les petits atomes durs et non polarisables ont tendance à avoir des valeurs de b plus élevées. Un atome ayant un coefficient de charge important changera d'électronégativité beaucoup plus rapidement qu'un atome ayant une valeur de b plus faible. Ainsi pour un petit atome (χ faible, b élevé), la capacité d'accepter ou de céder de la densité électronique est rapidement limitée par le changement de son électronégativité, qui rend impossible tout transfert électronique ultérieur. L'exemple le plus significatif est celui du fluor qui est un atome petit et fortement électronégatif. Bien que l'atome neutre soit très électronégatif, il devient rapidement saturé lorsqu'il accepte une certaine densité électronique.

d) Echelle d'Allen :

Allen (Allen, 1989 ; Mann *et al.*, 2000) a proposé de définir l'électronégativité en fonction de l'énergie moyenne d'un électron de la couche de valence de l'atome à l'état fondamental, que l'on peut obtenir par spectroscopie. Pour un atome de configuration électronique $(ns)^n (np)^m$, on obtient l'électronégativité suivante (Allen, 1989):

$$\chi_{\text{spec}} = (m\varepsilon_p + n\varepsilon_s)/(m+n)$$

où ε_p , ε_s , m et n sont les énergies et les nombres d'électrons, respectivement dans les orbitales p et s de la couche de valence.

Ce résultat fournit un argument pour définir l'électronégativité (χ_{spec}) en termes d'énergie orbitale. Ce système d'électronégativité a été appliqué avec succès pour distinguer les différents types de liaisons dans le solide : liaisons covalente, ionique et métallique.

On doit cependant remarquer que ces énergies ne sont pas les énergies de l'état de valence, et que leur calcul n'inclut pas les affinités électroniques. Cela exclut le fait de pouvoir parler d'effet de charge (caractère dur ou mou) et de dureté.

2) Définition de l'électronégativité dans le cadre de la théorie de la DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) :

L'énergie E du cortège électronique de toute espèce chimique (atome, ion, molécule, solide) est toujours une fonctionnelle de sa densité électronique.

Considérons désormais le cas où un atome ou un groupement d'atomes entre en interaction avec une autre espèce chimique pour donner une molécule diatomique isolée. La formation d'une liaison entre ces deux entités chimiques, se fait par l'intermédiaire d'un transfert de charges ΔN , de l'une des espèces vers l'autre. Cette idée correspond au postulat de Sanderson (Sanderson, 1951), qui a proposé que les électronégativités respectives de deux atomes se combinant pour former une molécule, évoluent pour s'égaliser par transfert de charges. En faisant un développement limité au second ordre, au voisinage de l'état de référence, pour lequel l'atome est isolé, sa population est alors égale à N_0 et son énergie vaut E_0 .

Nous pouvons alors écrire que l'énergie du cortège électronique de l'atome ainsi considéré peut s'écrire de la façon suivante :

$$E(\Delta N) = E_0 + (\partial E / \partial N) \Delta N + 0.5 (\partial^2 E / \partial N^2) (\Delta N)^2 \quad \text{avec } \Delta N = N_0 - N$$

Ce qui peut se mettre sous la forme :

$$E(\Delta N) = E_0 + \mu_0 \Delta N + \eta_0 (\Delta N)^2$$

en désignant par μ_0 et par η_0 , respectivement, le potentiel chimique et la dureté de l'espèce envisagée dans son état de référence, pour lequel le nombre d'électrons de son cortège électronique est égal à N_0 .

D'après ce qui précède et en tenant compte des équations de la théorie de Mulliken, on peut voir que l'électronégativité χ est égale au potentiel chimique des électrons, au signe près. μ rend alors compte de la propension du système à céder ses électrons. En généralisant l'expression du potentiel chimique, on peut désormais écrire :

$$\mu = -\chi = \partial E / \partial N \quad \text{et} \quad \eta = 0.5 \partial^2 E / \partial N^2 = 0.5 \partial \mu / \partial N = (EI - EA) / 2$$

Ceci revient, comme dans la théorie de Jaffé, à considérer les termes de potentiel chimique μ et de dureté η , comme les dérivées première et seconde de la courbe d'évolution de l'énergie en fonction de la charge électronique.

Chaque état de cet atome, différent de l'état de référence est donc caractérisé par une variation ΔN de la charge représentant la population de son nuage électronique, par une énergie $E(\Delta N)$ et par un potentiel chimique des électrons interagissant avec le nuage :

$$\mu^* = \partial E / \partial N = \mu_0 + 2\eta \Delta N$$

En première approximation, nous pouvons considérer que cela revient à parcourir une partie de la branche parabolique de la figure (cf courbe précédente) qui, au voisinage de $E(0)$, ne possède qu'une seule concavité. Cela implique donc que dans le domaine exploré, la dureté est considérée comme une constante égale à η (Pearson, 1999).

On peut définir la densité volumique $\rho(r)$ d'un nuage électronique, en chaque point de l'espace repéré par le rayon vecteur \mathbf{r} , et le potentiel $V_{Ne}(\mathbf{r})$ évolue au cours du processus de saut. On rappelle alors que la « densité électronique » en un point de l'espace, notée $\rho(r)$, repérée par son rayon vecteur, est reliée au nombre total N d'électrons attribué à l'espèce considérée, par la relation suivante, en intégrant sur tout l'espace :

$$\int \rho(r) \, dr = N$$

Dans le cas d'un saut de cation, la charge électronique de ce cation varie de δN , parce qu'il effectue un déplacement élémentaire hors de son site d'accueil. Ce déplacement modifie de $\delta V_{Ne}(r)$ le potentiel $V_{Ne}(r)$ créé par les charges du réseau auquel est soumis son nuage électronique. On obtient alors l'expression de $E(\delta N, \delta V_{Ne})$, en effectuant un développement limité au second ordre, au voisinage d'une position d'équilibre, caractérisée par l'énergie E_0 :

$$E = E_0 + (\partial E / \partial N)_{V_{ne}} \delta N + (\partial E / \partial V_{Ne})_N \delta V_{Ne} + 0.5 (\partial^2 E / \partial N^2)_{V_{ne}} (\delta N)^2 + \dots +$$

$$0.5(\partial^2 E / \partial V_{Ne}^2)(\delta V_{Ne})^2 + (\partial^2 E / \partial N \partial V_{Ne})\delta N \delta V_{Ne}$$

Comme on l'a vu précédemment, on définit le potentiel chimique des électrons comme étant :

$$\mu = (\partial E / \partial N)_{V_{Ne}}$$

et on donne le nom de « dureté » à la quantité $\eta = 0.5 \times \partial^2 E / \partial N^2$

Au cours du processus du saut, on constate une variation $d\mu$ du potentiel chimique du nuage électronique μ telle que :

$$d\mu = (\partial \mu / \partial N)_{V_{Ne}} \delta N + (\partial \mu / \partial V_{Ne})_N \delta V_{Ne}$$

A ce stade du calcul, on peut définir la fonction de Fukui comme étant la dérivée :

$$F(r) = \partial \rho(r) / \partial N = \partial \mu / \partial V_{Ne}(r)$$

On peut alors exprimer la variation du potentiel chimique des électrons du cation :

$$\delta \mu_c = 2\eta_c \delta N_c + \int f_c(r) \delta V_{c,Ne}(r) dr$$

où $f_c(r)$ est la fonction de Fukui caractérisant le système électronique du cation, dont la densité d'électrons vaut $\rho_c(r)$ en chaque point de l'espace.

Mortier *et al.* (1987 ; 1993) ont montré que le potentiel chimique d'une espèce quelconque (atome, ion, ...) pouvait aussi s'écrire en fonction des deux variables δN et $\delta V_{Ne}(r)$:

$$\mu_c = \mu_0 + 2\eta_c \delta N_c + \int f_c(r) \delta V_{c,Ne}(r) dr$$

Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse fondamentale qui suppose, en première approximation, que l'énergie du nuage électronique de l'espèce étudiée peut se mettre sous la forme d'un développement limité au second ordre, des deux variables δN et $\delta V_{Ne}(r)$, au voisinage d'un état de référence. Les caractéristiques de cet état de référence sont un des gros problèmes de ce type de traitement.

A partir de ces résultats, il est possible de calculer le potentiel chimique des électrons en fonction des deux variables δN et $\delta V_{Ne}(r)$ et de μ_0 le potentiel chimique des électrons dans l'espèce considérée, tant qu'elle reste isolée :

$$\mu = (\partial E / \partial N)_{V_{Ne}} = \mu_0 + 2\eta \delta N + (\partial^2 E / \partial N \partial V_{Ne}) \delta V_{Ne}$$

dans cette expression, le terme : $(\partial^2 E / \partial N \partial V_{Ne})$

peut s'écrire :

$$(\partial^2 E / \partial N \partial V_{Ne}) = \partial / \partial N (\partial E / \partial V_{Ne})$$

et par définition : $(\partial E / \partial V_{Ne}) = \rho(r)$ Par

conséquent : $(\partial^2 E / \partial N \partial V_{Ne}) = \partial \rho(r) / \partial N = f(r)$

On retrouve ainsi le résultat de Mortier : $\mu_c = \mu_0 + 2\eta_c \delta N_c + \int f_c(r) \delta V_{c,Ne}(r) dr$

3) Méthode d'égalisation de l'électronégativité :

Pour pouvoir estimer les charges centrées sur chaque atome constituant la molécule, il faudrait idéalement résoudre l'équation de Schrödinger, sans utiliser d'hypothèses simplificatrices, puis calculer la répartition de la densité électronique. On peut faire ce type de calculs pour les petites molécules, mais ils deviennent beaucoup trop lourds pour des systèmes complexes comme les mordénites.

Après que Pauling ait défini l'électronégativité, Sanderson (1951) a proposé une façon d'utiliser ce paramètre, en énonçant que lorsque deux atomes se combinent pour former une molécule, leurs électronégativités respectives évoluent pour s'égaliser, via un transfert de charges. Ce principe fondamental, amélioré par la suite par Parr et Pearson (1983) puis par Mortier (Baekelandt *et al.*, 1993) et Nalewajski (1985), permet de prédire qualitativement et quantitativement les propriétés intrinsèques du matériau étudié, à partir de l'évaluation des charges partielles localisées sur les atomes constitutifs de cet édifice moléculaire.

a) Méthode de Sanderson et Mulliken :

Pour Sanderson (1951), lorsqu'une liaison se forme entre deux atomes, la densité électronique se déplace d'un atome vers l'autre jusqu'à ce que les deux électronégativités s'égalisent : au départ, c'est l'atome le plus électronégatif qui attire le plus les électrons, mais lorsque la densité électronique se déplace vers lui, il devient négatif et a tendance à

moins attirer les électrons. Inversement, l'atome, qui cède des électrons, acquiert une charge positive et par conséquent attire plus les électrons que lorsqu'il est neutre. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les deux atomes attirent les électrons autant l'un que l'autre : à ce moment, les électronégativités s'égalisent et le transfert de charge s'atténue.

On obtient donc les équations suivantes :

- pour l'atome A : $\chi_A = a_A + b_A q_A$
- pour l'atome B : $\chi_B = a_B + b_B q_B$

Du fait de l'égalisation, on obtient : $\chi_A = a_A + b_A q_A = \chi_B = a_B + b_B q_B$

Par ailleurs, pour respecter le principe d'électronneutralité : $q_A + q_B = 0$

on obtient la formule fondamentale reliant la charge partielle aux électronégativités et duretés:

$$q_A = (a_B - a_A) / (b_A + b_B)$$

b) Méthode de Mortier :

Selon Hohenberg et Kohn (Parr et Yang, 1994), un système d'électrons et de noyaux est complètement déterminé par le nombre total d'électrons N et le potentiel externe en chaque point V(r). La première étape d'une réaction est une perturbation du système, soit par modification du potentiel externe, soit par échange d'électrons. On retrouve alors les équations, données dans la partie concernant les définitions mathématiques de l'électronégativité, faisant intervenir la densité électronique, l'électronégativité, la dureté et les fonctions de Fukui.

Dans ce cas, en faisant l'approximation sphérique, l'énergie électronique totale d'une molécule est la suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) V(r) dr$$

(où F[ρ] correspond à la somme de l'énergie cinétique et de la répulsion électron-électron)

Elle peut aussi s'écrire comme la somme de contributions atomiques :

$$E[q] = F[q] + \sum q_{\alpha} V_{\alpha}/2$$

Toutes les quantités locales sont définies comme des quantités atomiques. N_{α} est le nombre d'électrons de l'atome α , i.e. une intégration de $\rho(r)$ autour de la région atomique de l'atome α et V_{α} est le potentiel électrostatique de l'atome α .

Donc, en faisant une sommation sur β , on obtient: $V_{\alpha} = k \sum q_{\beta}/R_{\alpha\beta}$ avec $\alpha \neq \beta$

où $R_{\alpha\beta}$ est la distance séparant les deux atomes α et β

En utilisant ce qui précède, on obtient :

$$E[q] = \sum (E_{0\alpha} + \chi_{\alpha}^* q_{\alpha} + \eta_{\alpha}^* q_{\alpha}^2 + 0.5 q_{\alpha} V_{\alpha})$$

Et ainsi :

$$\chi_{\alpha} = -(dE/dN)_{\nu} = (dE/dq)_{\nu} = \chi_{\alpha}^* + 2\eta_{\alpha}^* q_{\alpha} + k \sum q_{\beta}/R_{\alpha\beta}$$

$$\eta = (d^2E/dN^2)_{\nu} = -(d\chi/dN)_{\nu} = 2\eta_{\alpha}^* f_{\alpha} + k \sum f_{\beta}/R_{\alpha\beta}$$

où f est l'équivalent atomique de la fonction de Fukui :

$$f_{\alpha} = -(dq_{\alpha}/dN)_{\nu}$$

Annexe III : Adsorption d'azote, adsorption d'eau et calorimétrie d'adsorption

Adsorption d'azote :

La technique d'adsorption d'azote est une technique de caractérisation de la porosité classique qui permet de déterminer le volume poral. Des traitements peuvent être réalisés sur les isothermes d'adsorption pour quantifier la surface spécifique, la taille des pores (après avoir fait l'hypothèse de la forme des pores) par les méthodes BET (Brunauer *et al.*, 1938) et BJH (Barret *et al.*, 1951) respectivement.

1. Traitement thermique précédant la réalisation de l'isotherme d'adsorption d'azote :

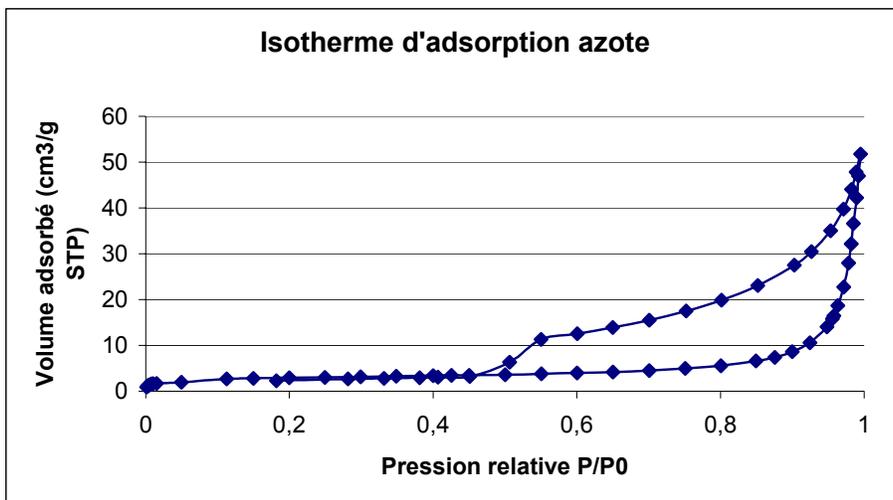
Nous avons choisi de réaliser un traitement thermique de 12 heures à 150°C sous vide pour atteindre un état aussi proche que l'état sec déterminé par ATVC et proche des mesures réalisées par Sauzéat et al. (2001) sur le matériau argileux MX 80 (donc la montmorillonite brute).

2. Expériences :

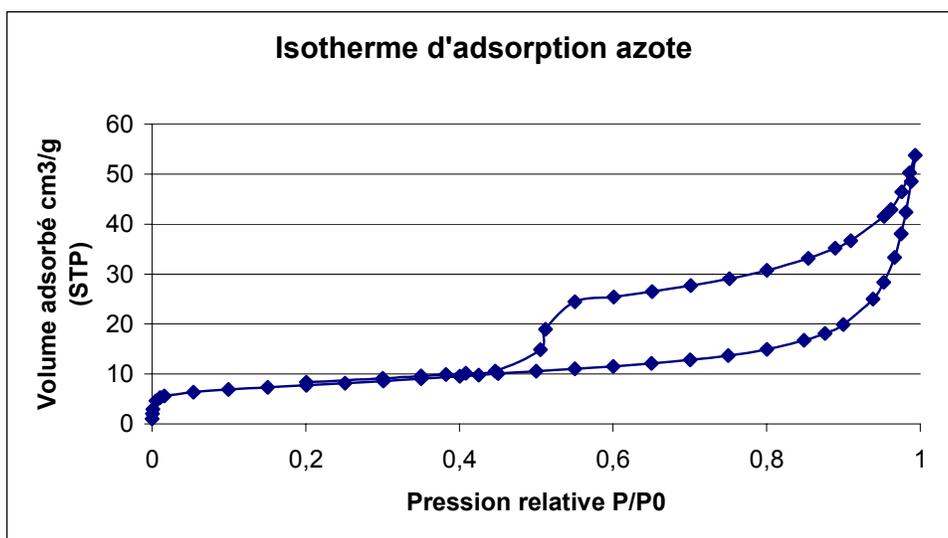
Les expériences sont réalisées dans un montage ASAP 2010 Micromeritics réalisant les isothermes d'adsorption à -196°C. Pour réaliser l'isotherme d'adsorption d'azote, nous avons réalisé 40 mesures environ pour chaque isotherme d'adsorption. La reproductibilité des isothermes a été vérifiée, en réalisant deux fois l'isotherme d'adsorption d'azote pour le composé sodique.

3. Résultats :

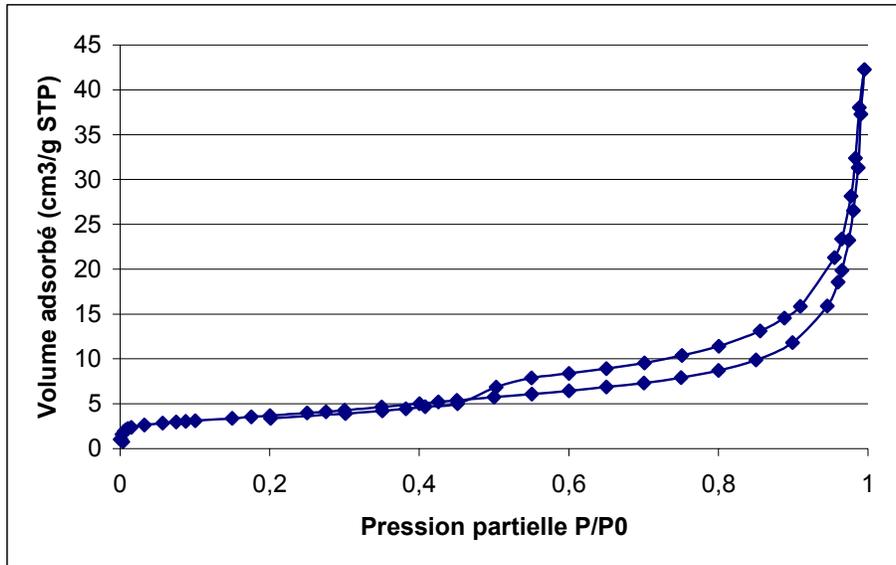
Les résultats des isothermes d'adsorption sont donnés sous forme de courbes reliant les quantités d'azote adsorbées en fonction du rapport entre pression partielle et pression de vapeur saturante pour l'azote.



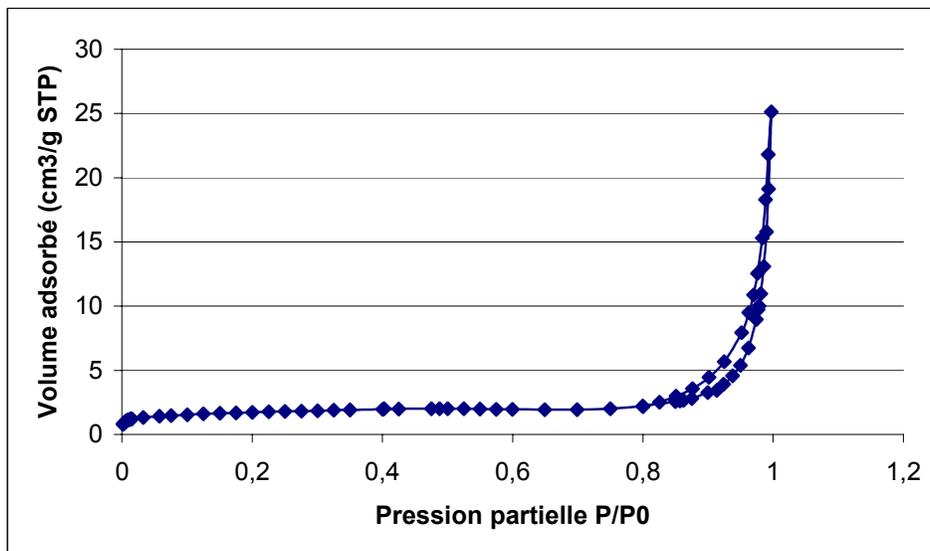
Isothermes d'adsorption d'azote pour la Li-Mont



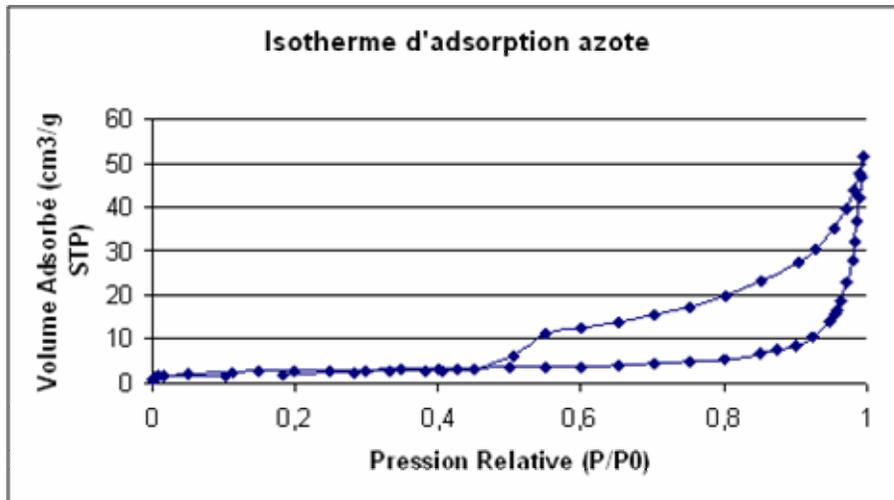
Isotherme d'adsorption d'azote pour la Na-Mont



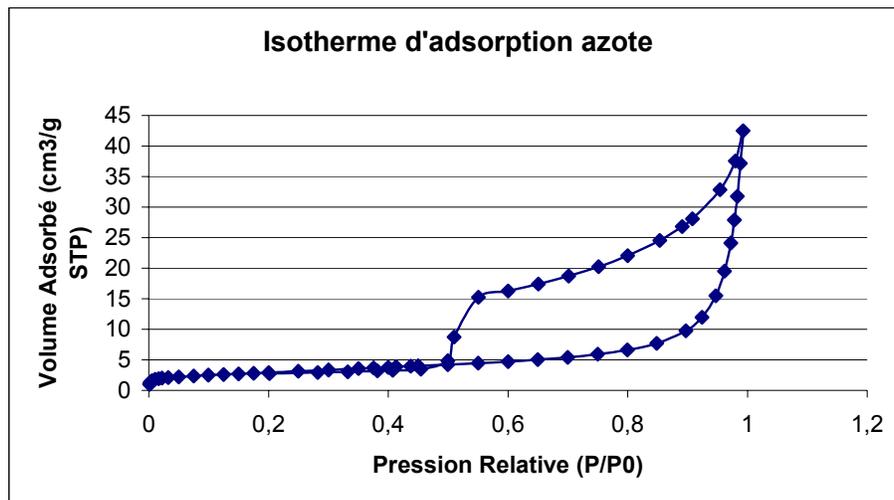
Isothermes d'adsorption d'azote pour la K-Mont



Isotherme d'adsorption d'azote pour la Cs-Mont



Isothermes d'adsorption d'azote pour la Ca-Mont



Isotherme d'adsorption d'azote pour la Na-Ca Mont

Figure III.1 Isothermes d'adsorption à l'azote

Toutes les isothermes d'adsorption d'azote sont de type IV selon la nomenclature IUPAC, ce qui signifie qu'ils correspondent à des solides mésoporeux.

Le traitement réalisé sur ces isothermes par BET et par BJH nous donne la surface spécifique et le rayon de pores pour les différentes argiles (tableau III.1)

BET	Li	Na	K	Cs	Ca	Purifiée
S(BET)	41	27	13	6	10,4	10,3
Coefficient de corrélation	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,996	0,9999
Constante BET	387	496	128	477,6	152	167
Volume Monocouche (cm ³ /g)	9,43	6,3	3,03	1,4	2,39	2,4
BJH						
Rayon de pore (nm)	2,5	2,5	5	16	4,5	3

Tableau III.1 : Résultats des traitements BET et BJH sur les isothermes d'adsorption d'azote pour les montmorillonites

On note donc une augmentation de la taille des pores (mésopores) en fonction du rayon du cation.

Adsorption d'eau :

Les isothermes d'adsorption d'eau sont réalisées dans un montage conçu par R. Denoyel (laboratoire MADIREL) pour permettre la réalisation simultanée (1) des isothermes d'adsorption d'eau pour des pressions partielles inférieures à la pression de saturation de l'eau et (2) de la calorimétrie d'adsorption (Denoyel *et al.*, 2002).

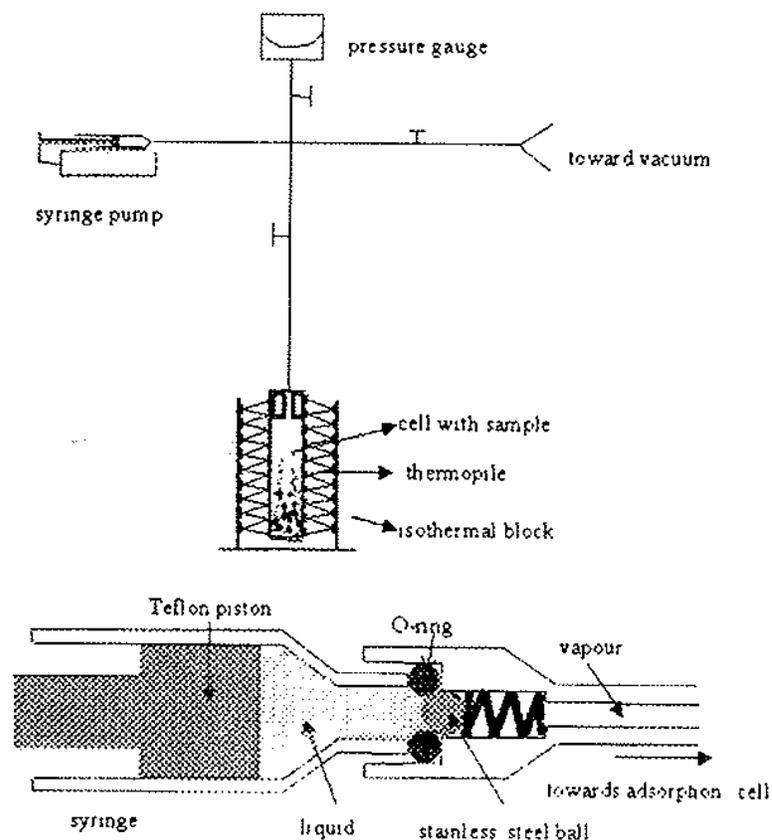


Figure III.2 Montage expérimental pour obtenir simultanément les isothermes d'adsorption d'eau et les mesures de calorimétrie d'adsorption

La détermination simultanée de l'isotherme d'adsorption et de l'enthalpie d'adsorption de l'eau dans les solides a nécessité un nouvel appareillage comportant un module volumétrique et un microcalorimètre couplés (figure III.2). Les méthodes volumétriques continues sont bien adaptées pour étudier l'adsorption de gaz, mais il est nécessaire d'avoir un bon contrôle des gradients de température dans le système, particulièrement lorsque la pression d'équilibre est proche de la saturation.

Les éventuelles erreurs expérimentales sont liées au large volume mort et à la surface du montage, pour lesquels l'adsorption peut être non négligeable. Pour éliminer cet artefact, nous réalisons un essai à blanc avec la cellule vide ayant subi le même prétraitement que les échantillons.

Avant de réaliser les expériences d'adsorption d'eau, un dégazage et un traitement thermique sont réalisés, puis la cellule est placée dans le calorimètre isotherme étalonné pour une

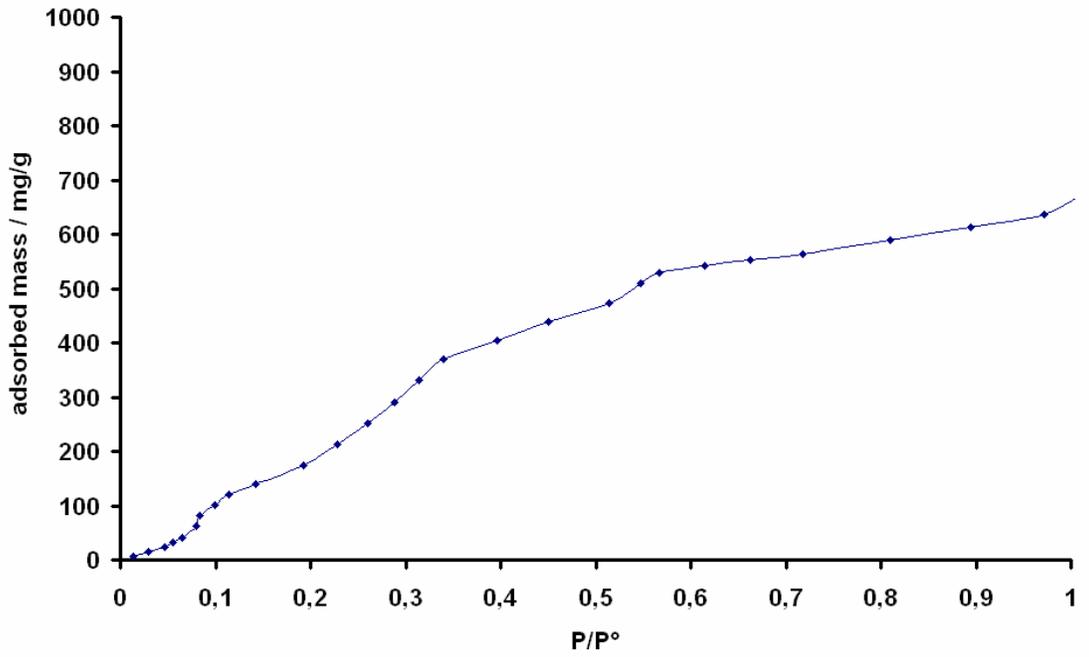
température fixe de 30°C. La cellule est fixée à un microcalorimètre et à un manomètre. L'injection d'eau est réalisée par une micro-seringue (Microliter Syringes ayant un volume de 50µL) commandée électroniquement par un pousse-seringue (modèle Precidor 5003). Le débit choisi était de 0.5µL/min.

Connaissant la masse injectée par la pompe, le débit de la pompe, la pression peut être convertie directement en pression relative, en connaissant la pression de saturation à la température du calorimètre.

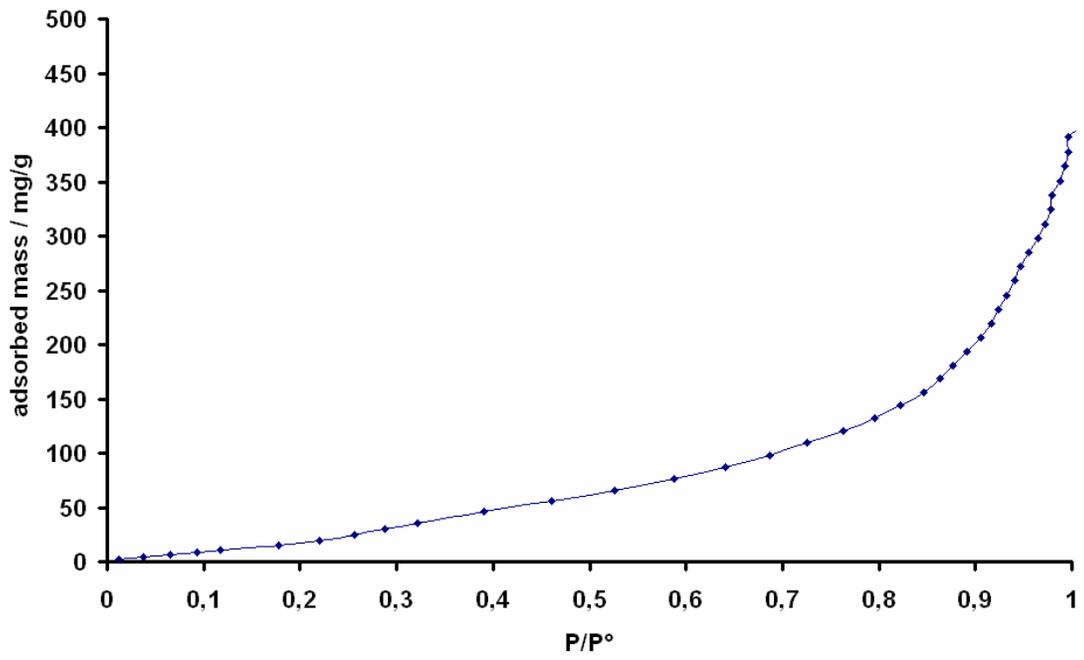
Généralement, la quantité adsorbée est calculée à partir de la différence entre la quantité introduite et la quantité restant en phase vapeur. Néanmoins, pour prendre en compte la quantité de vapeur qui s'est adsorbée sur les parois du montage, il est intéressant de calculer la masse adsorbée à une pression donnée, $m^a(P/P^\circ)$ à partir de la différence entre la masse injectée pour l'expérience avec l'échantillon m_{ech} et celle injectée dans l'essai à blanc m_{bl} pour la même pression. Cela conduit à l'équation suivante :

$$m^a(P/P^\circ) m_s = [(m_{ech}-m_{bl}) + m_s P/\rho_s MRT]m_s$$

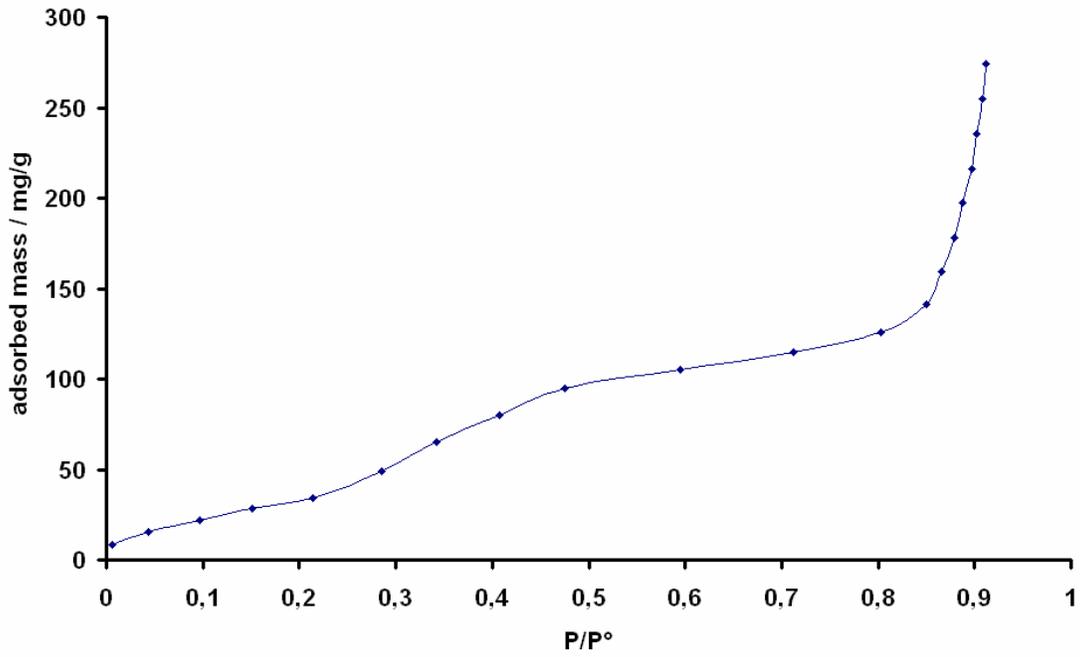
où m_s est la masse de l'échantillon, ρ_s sa densité, M la masse molaire de l'adsorbat, T la température, R la constante de Boltzmann et P° la pression de saturation à la température de l'échantillon. Le dernier terme de droite est une correction qui prend en compte le changement de volume mort entre l'échantillon et l'expérience à blanc : en effet, l'échantillon diminue le volume mort ($m_s P/\rho_s MRT$ est la masse de vapeur qui devrait être présent à la température T dans un volume égal à celui de l'échantillon (m_s/ρ_s). La valeur de m_{bl} à la pression relative P/P° est dérivée du calage de la courbe pression/masse injectée de l'expérience à blanc par une équation appropriée.



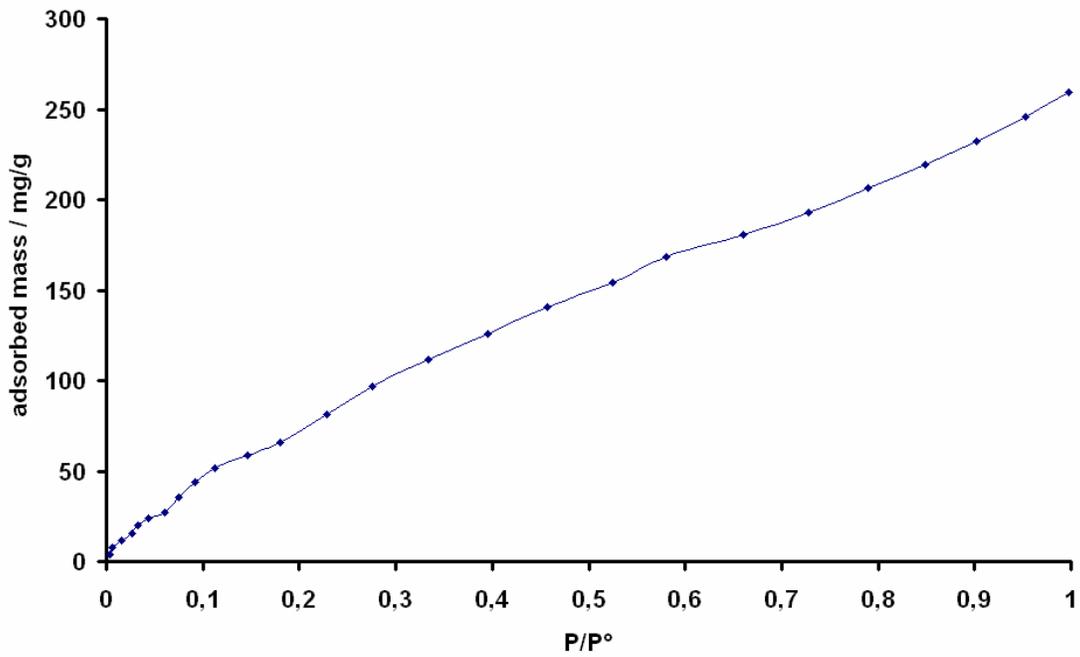
Isotherme d'adsorption d'eau pour Li-Mont



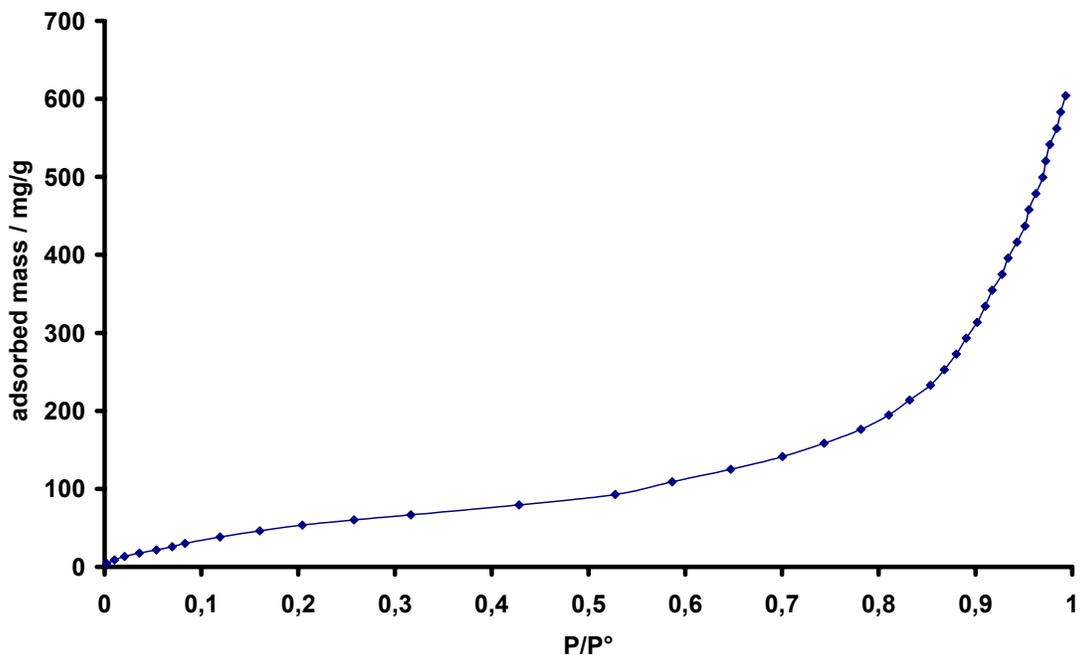
Isotherme d'adsorption d'eau pour Na-Mont



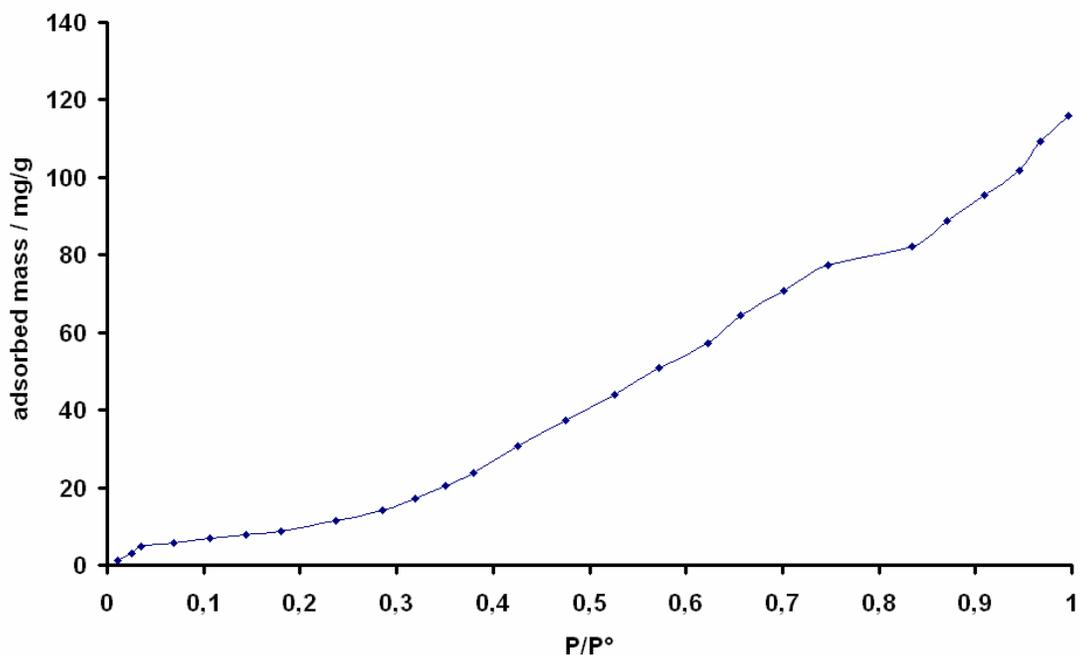
Isotherme d'adsorption d'eau pour K-Mont



Isotherme d'adsorption d'eau pour Ca-Mont



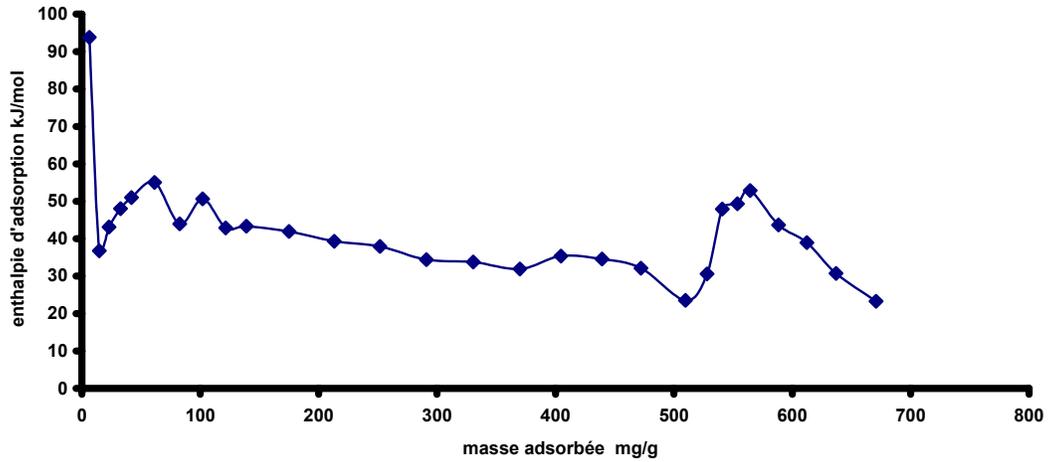
Isotherme d'adsorption d'eau pour Cs-Mont



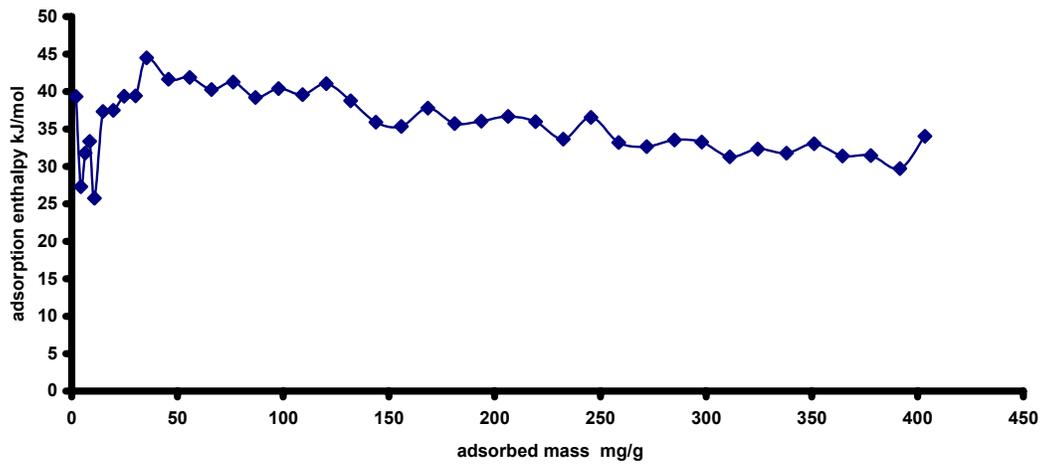
Isotherme d'adsorption d'eau pour l'argile Na/Ca (argile mixte)

Les résultats de la calorimétrie d'adsorption sont donnés dans la figure suivante : nous avons représenté l'enthalpie différentielle d'adsorption. Les courbes donnent l'évolution de

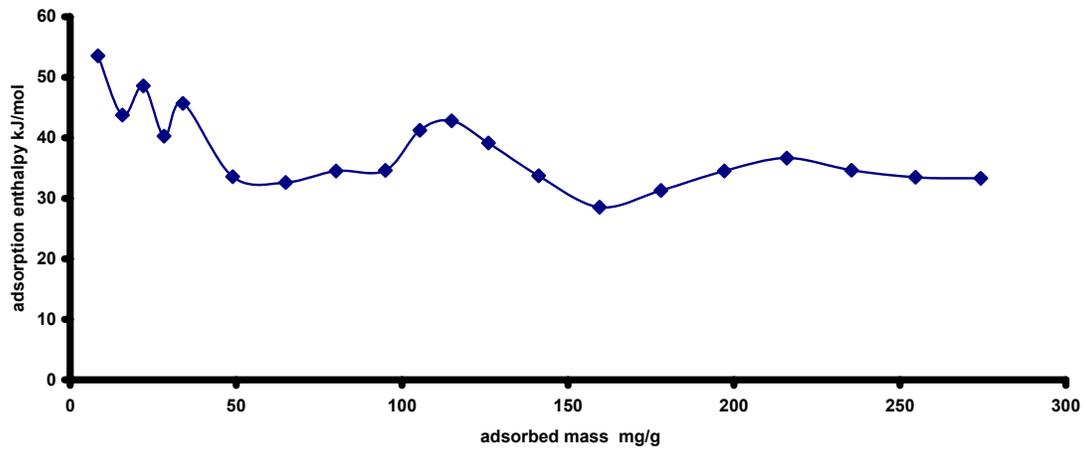
l'enthalpie différentielle d'adsorption (en kJ/mol d'eau) en fonction de la quantité d'eau introduite (exprimée en mg d'eau par g d'argile).



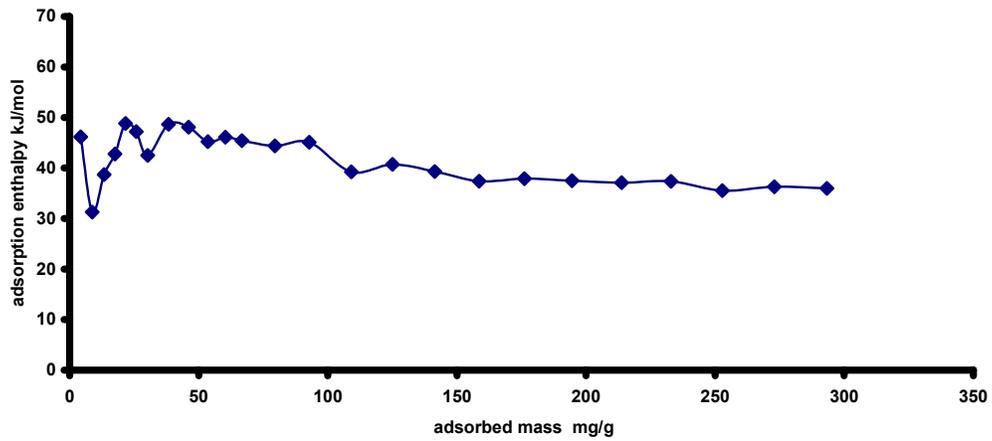
Calorimétrie d'adsorption pour Li-Mont



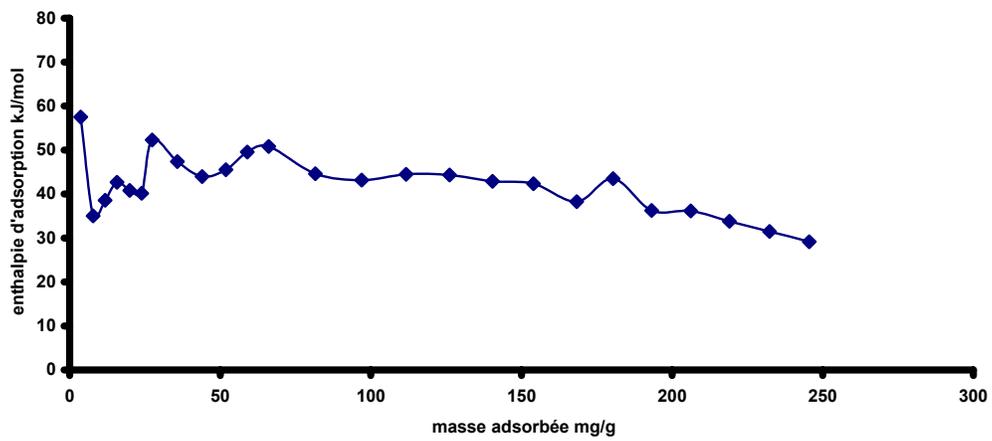
Calorimétrie d'adsorption pour Na-Mont



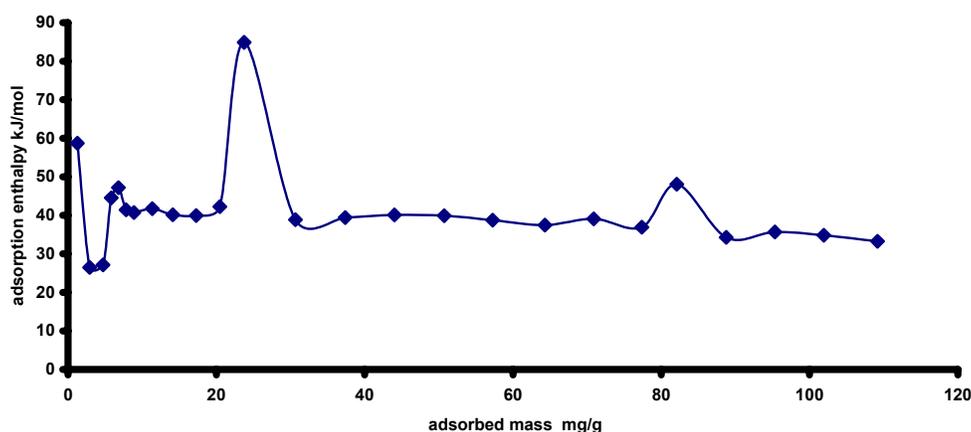
Calorimétrie d'adsorption pour K-Mont



Calorimétrie d'adsorption pour Cs-Mont



Calorimétrie d'adsorption pour Ca-Mont



Calorimétrie d'adsorption pour la montmorillonite purifiée

Figure III.3 : Isothermes d'adsorption à l'eau et mesures de calorimétrie d'adsorption pour les montmorillonites étudiées

Les résultats des traitements BET et BJH sont rassemblés dans le tableau III.2.

Pour les composés non déformables et ne possédant pas plusieurs échelles de porosités, on peut tracer une droite, appelée droite BET, pour une gamme de HR comprises entre 0.05 et 0.25. Cette droite permet de calculer la valeur de la surface spécifique. Dans le cas des argiles, deux droites BET sont nécessaires pour caler les points expérimentaux et donc deux constantes BET et deux valeurs de quantité d'eau nécessaire pour former la monocouche (en mmol) sont déterminées, pour la plupart des cations.

BET H₂O	Li	Na	K	Cs	Ca	Purifiée
C_{BET} (1)	3	14	71	16	7	28
n_{mono} (1)	18,38	0,7	1,22	0.19	5,313	0,5
gamme de HR (1) en %	0→26	0→9	0→9	0→30	0→33	0→18
C_{BET} (2)		1,37	13			1,41
n_{mono} (2)		3,18	1,907			5,51
gamme de HR (2) en %		12→29	9→21			18→30

Tableau III.2. Résultats du traitement BET des isothermes d'adsorption d'eau

Nous proposons d'expliquer cette observation par l'existence de plusieurs porosités accessibles à l'eau au fur et à mesure de l'hydratation des argiles : la mésoporosité et l'espace interfoliaire. Comme cela a déjà été souligné, les observations DRX montrent que jusqu'à 10% HR environ,

l'espace interfoliaire des argiles sodiques et lithiques ne s'ouvre pas et donc seuls les mésopores peuvent s'hydrater. Il s'ensuit que la première porosité caractérisée par le traitement BET est la mésoporosité. Ensuite, l'espace interfoliaire s'ouvre pour laisser rentrer les molécules d'eau et la deuxième droite BET que l'on trace permet de caractériser cet espace interfoliaire.

Les résultats montrent que la constante BET correspondant aux mésopores est toujours plus forte que celle correspondant aux espaces interfoliaires : $C_{\text{BET}}(1)$ est toujours supérieure à $C_{\text{BET}}(2)$. Les quantités d'eau fixée dans l'espace interfoliaire sont supérieures à celles contenues dans les mésopores. Ces résultats seront exploités dans la séquence d'hydratation des argiles (Partie 3).

Annexe IV : Conductivité électrique

1) Déroulement de l'expérience

Les expériences de conductivité électrique ont été réalisées sur un impédancemètre Novocontrol©. Les expériences sont réalisées sur des pastilles d'argile : la poudre est compactée à 6 tonnes pour obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. La pastille est ensuite métallisée, puis selon le cas que l'on veut étudier (1) pour l'état sec, elle est placée directement dans l'appareil, dans lequel on peut chauffer l'échantillon pendant 12 heures à 200°C ou (2) pour l'état totalement hydraté, la pastille est placée dans un dessiccateur dont l'humidité relative est fixée à 97% par solution saline saturée. Ainsi, nous considérons l'état saturé comme correspondant à 97%, pour les cations de l'espace interfoliaire. Pour obtenir des HR intermédiaires, nous utilisons les courbes de ATVC et les isothermes d'adsorption d'eau pour relier le traitement thermique à la HR : à un traitement thermique correspond une HR pour un cation compensateur donné. Ainsi pour étudier les échantillons hydratés, nous partons de l'état saturé à 97%, puis nous appliquons un traitement thermique pendant 1 heure pour fixer la HR et ce pour toutes les HR.

2) Résultats

Les courbes brutes et le traitement de ces données par la méthode d'Arrhénius sont rassemblés dans cette annexe. Les courbes brutes correspondent aux mesures de conductivité du matériau pour la gamme de fréquences étudiées (10^{-2} à 10^6 Hz). La conductivité électrique peut être décomposée en une composante dépendant seulement de la température (σ_{dc} qui correspond au palier que l'on peut observer pour chaque courbe aux faibles fréquences) et à une composante dépendant de la température et de la fréquence et représentant l'accumulation de charge aux interfaces. Chaque courbe de conductivité en fonction de la fréquence est établie à une température donnée. Chaque graphique représente un état d'hydratation donné, fixé par le traitement thermique.

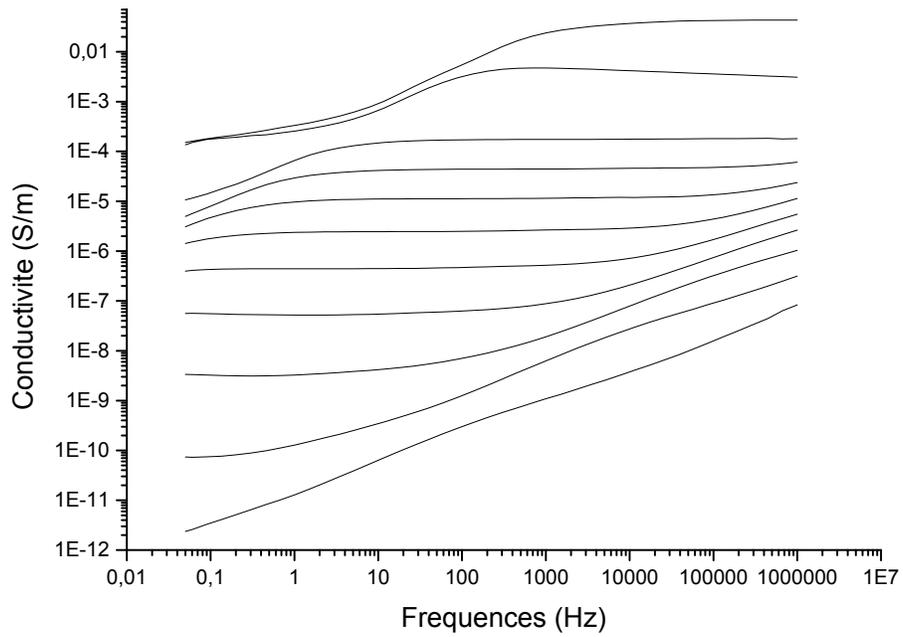
Les résultats sont utilisés pour étudier les variations des énergies d'activation et de la mobilité des cations en fonction de l'humidité relative. On trace les courbes de conductivité électrique en fonction de la température (courbes d'Arrhénius), dont la pente nous permet de déterminer l'énergie d'activation de saut de cation, selon la loi classique :

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{\Delta E_{ex}}{k T}\right)$$

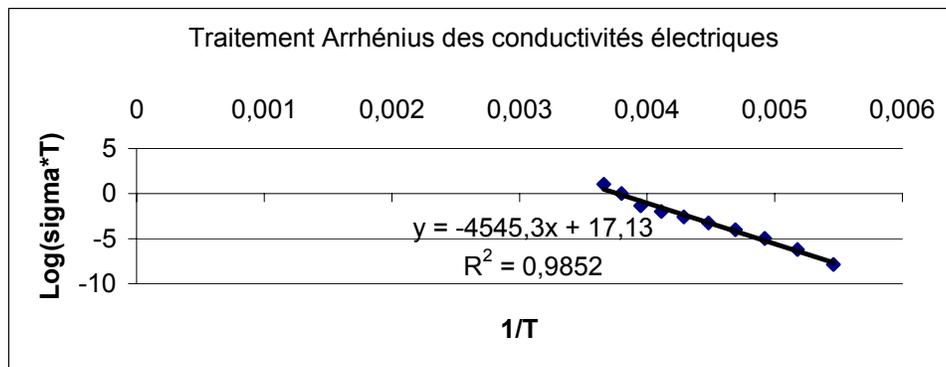
Les résultats sont présentés pour chaque cation avec plusieurs argiles saturées, chauffées à différentes températures, puis à l'état sec (figure V.1).

Les titres des figures donnent les indications sur le composé étudié et le traitement thermique subi. Entre parenthèses, nous avons spécifié la gamme de températures étudiées pour tracer notre courbe d'Arrhénius, sachant qu'entre deux températures, l'écart vaut 10°C : par exemple, pour le premier cas, dans la gamme (0°C , -100°C), nous avons étudié les températures suivantes 0°C , -10°C , -20°C , -30°C , -40°C , -50°C , -60°C , -70°C , -80°C , -90°C , -100°C .

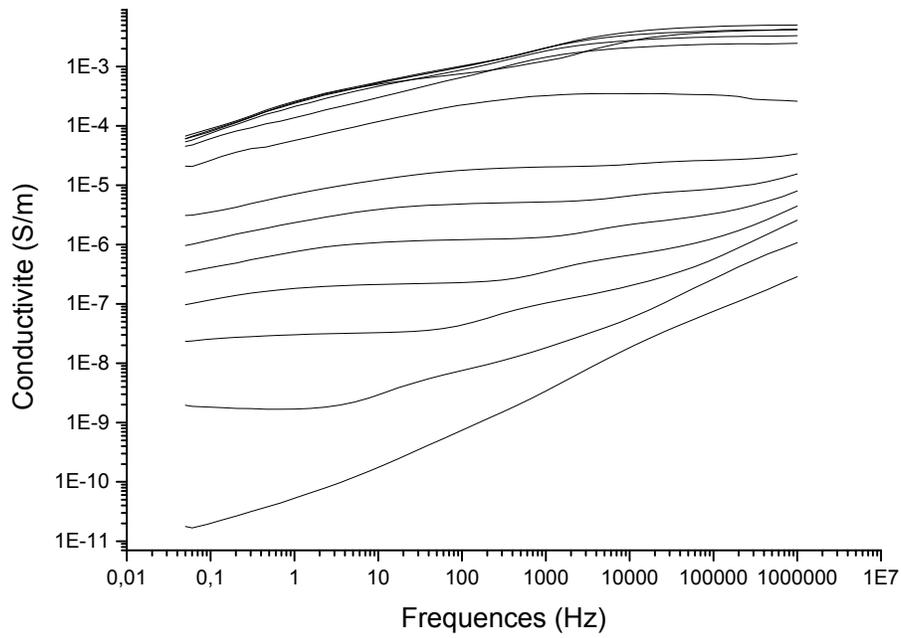
Pour Li :



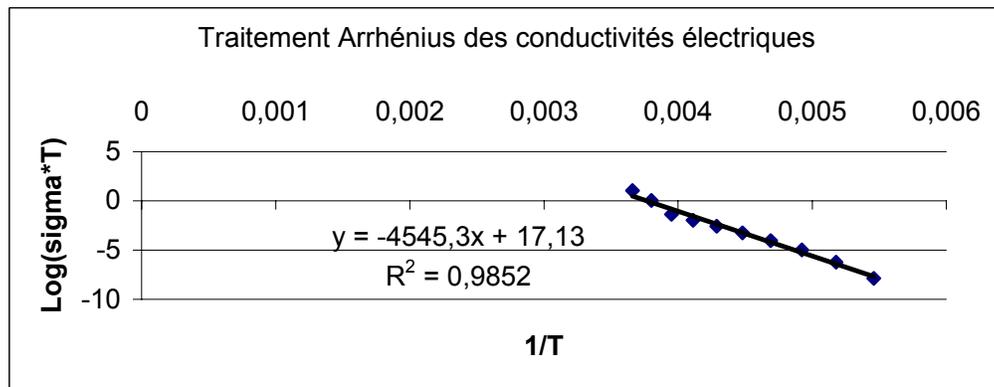
Courbe pour la montmorillonite Li saturée (entre -100°C et 0°C)



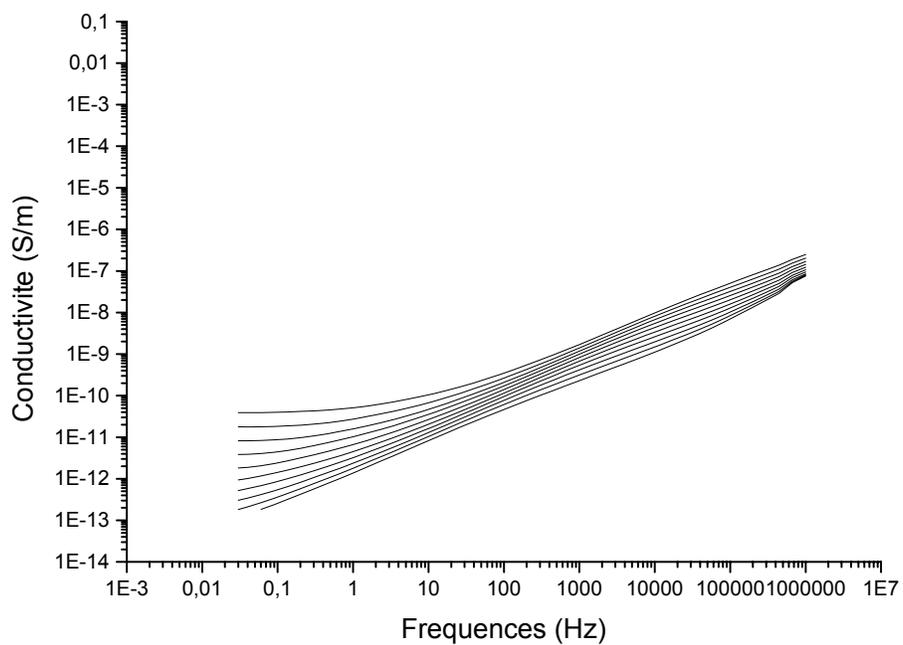
Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Li saturée



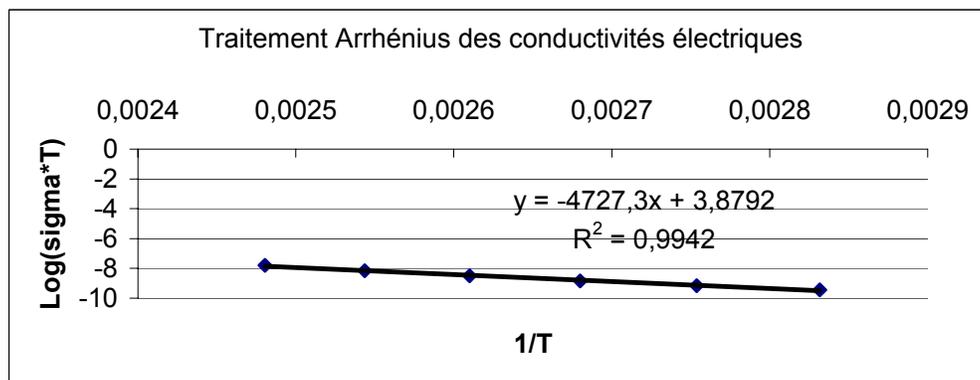
Courbe pour la montmorillonite Li après le chauffage à 60°C (entre -80°C et 40°C)



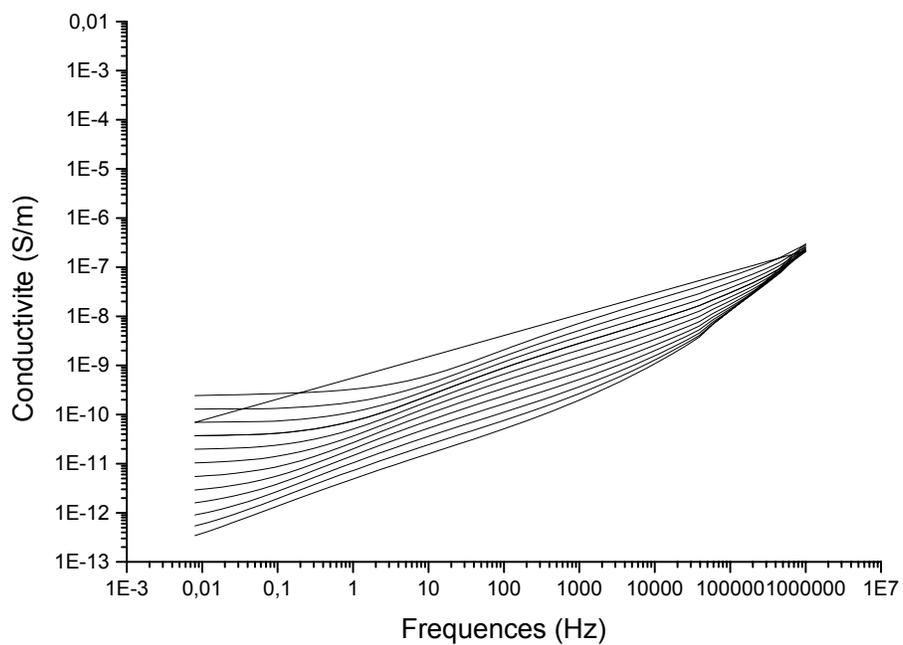
Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Li chauffée à 60°C



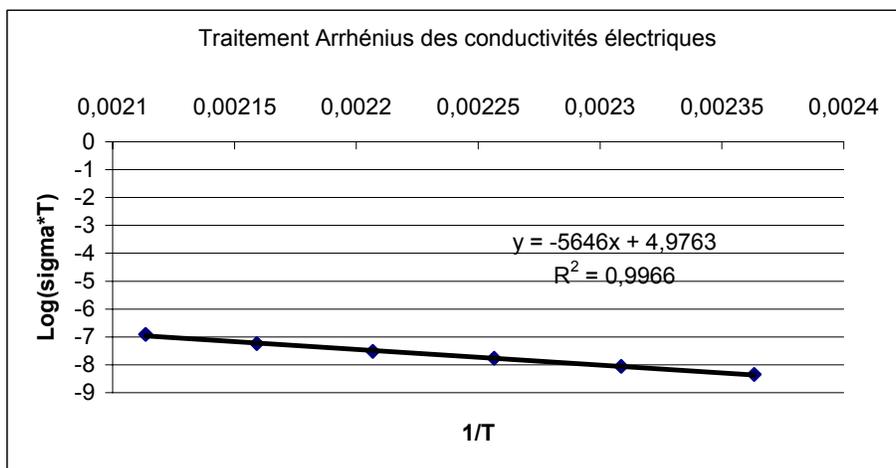
Courbe pour la montmorillonite Li après le traitement thermique à 150°C
(entre 130°C et 40°C)



Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Li chauffée à 150°C

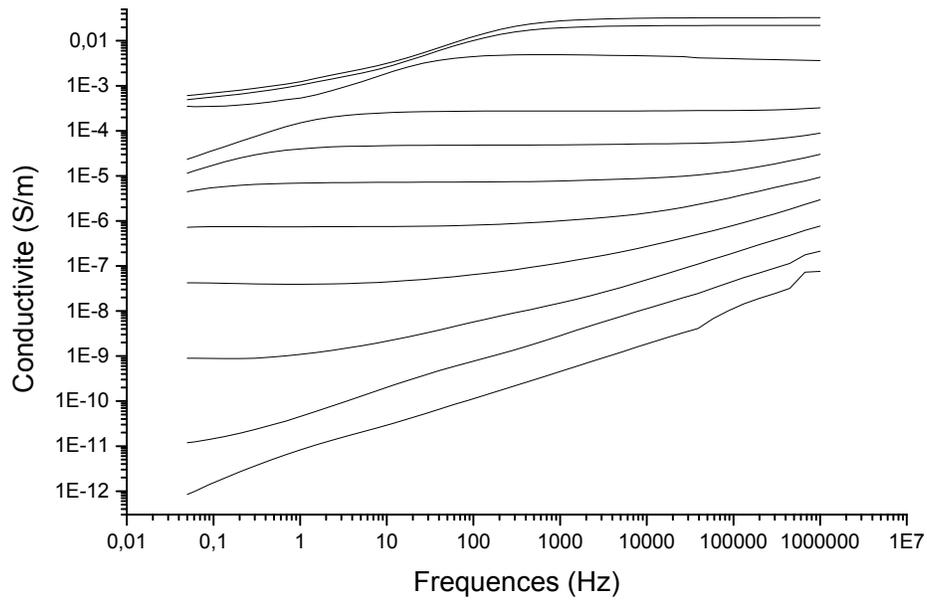


Courbe pour la montmorillonite Li pour l'état sec (entre 200°C et 40°C)

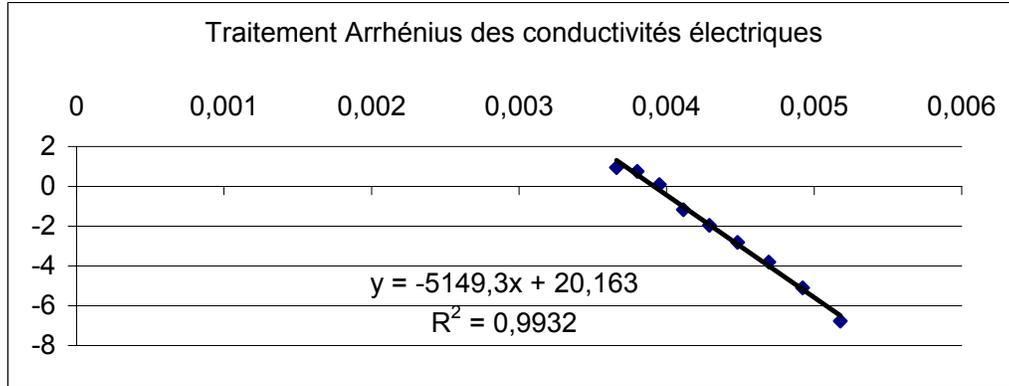


Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Li pour l'état sec

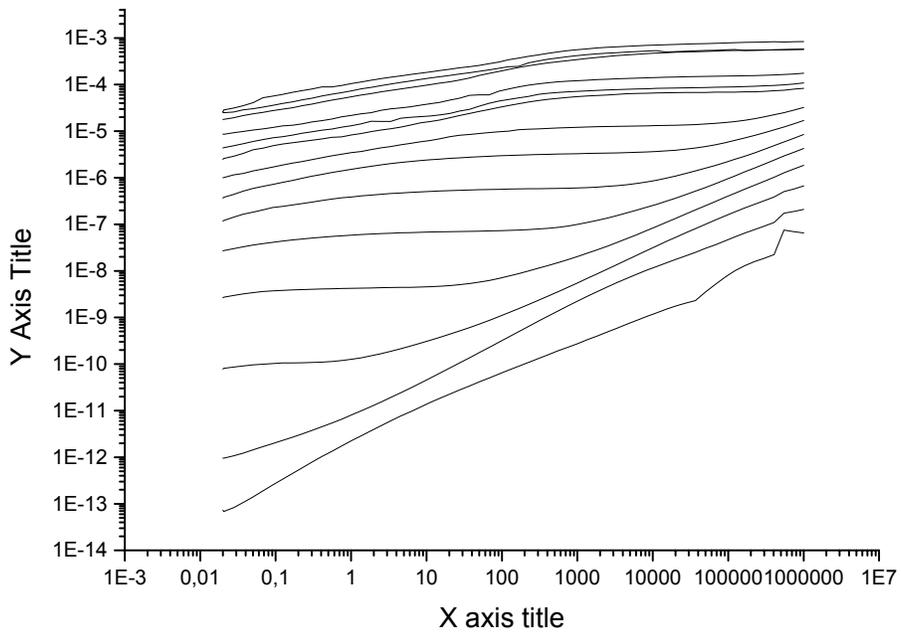
Pour Na :



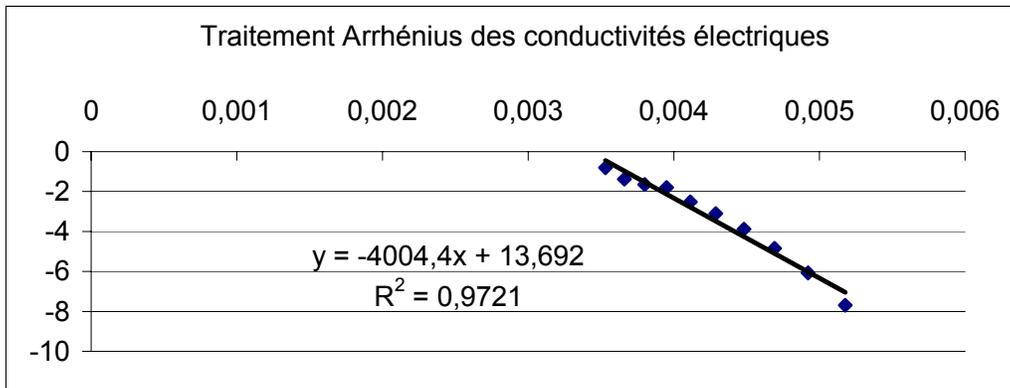
Courbe pour la montmorillonite Na saturée (entre -100°C et 0°C)



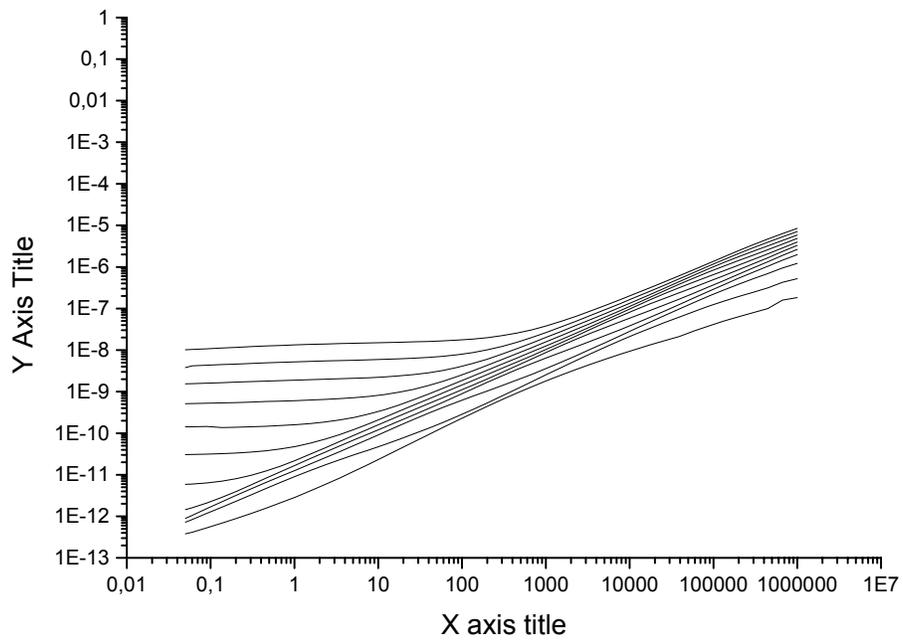
Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Na saturée



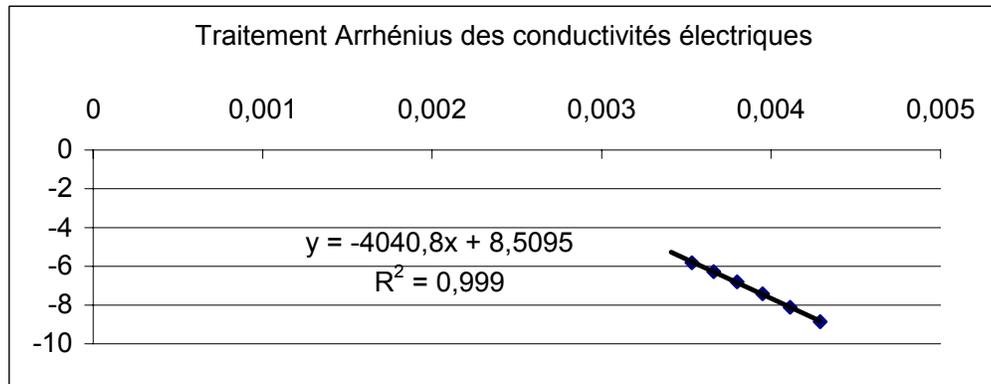
Courbe pour la montmorillonite Na après le traitement thermique à 60°C
(entre -100°C et 30°C)



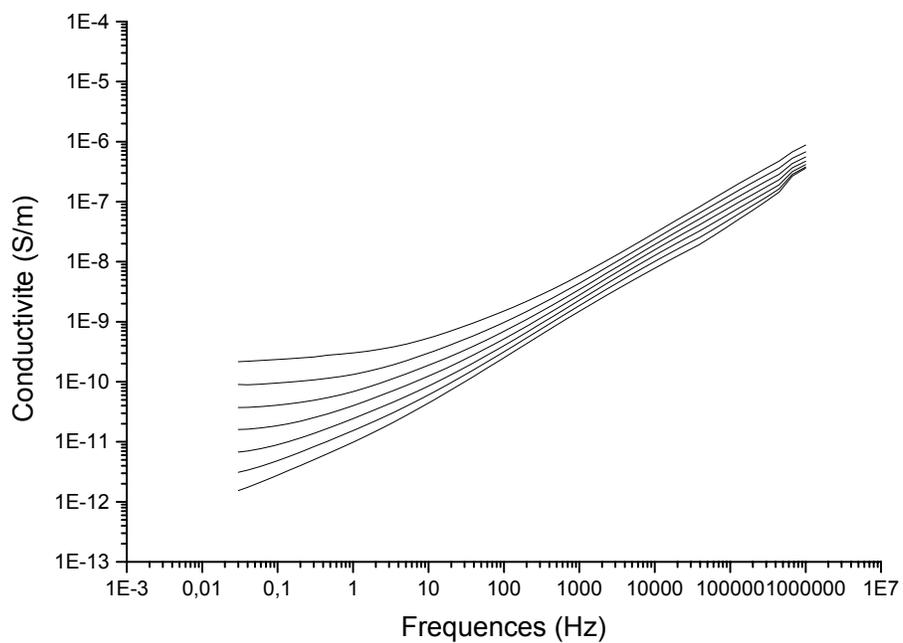
Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Na chauffée à 60°C



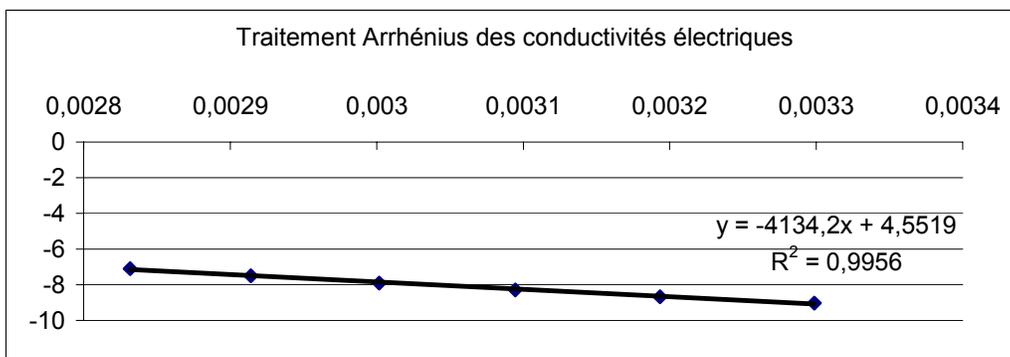
Courbe pour la montmorillonite Na après le traitement thermique à 80°C (entre -80°C et 30°C)



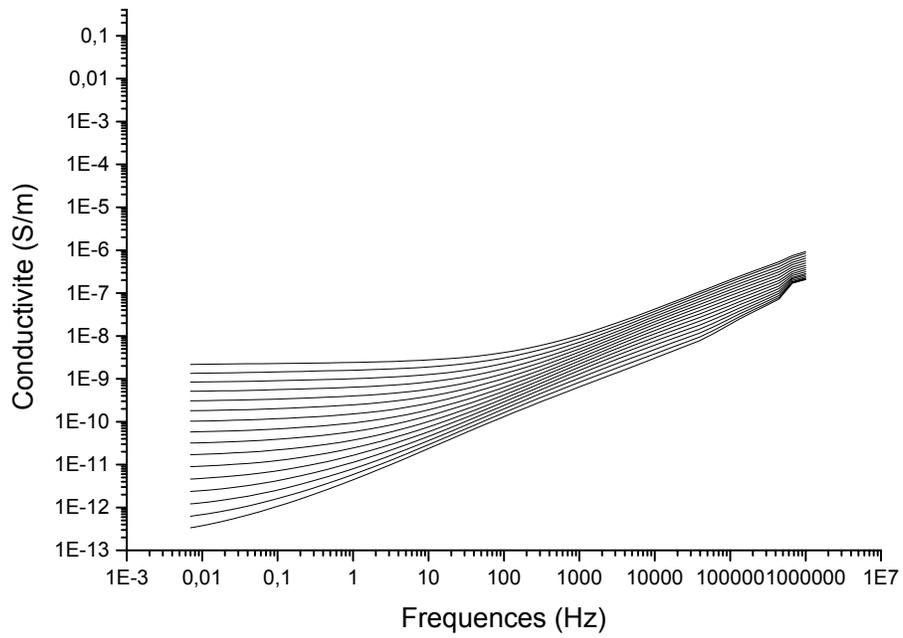
Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Na chauffée à 80°C



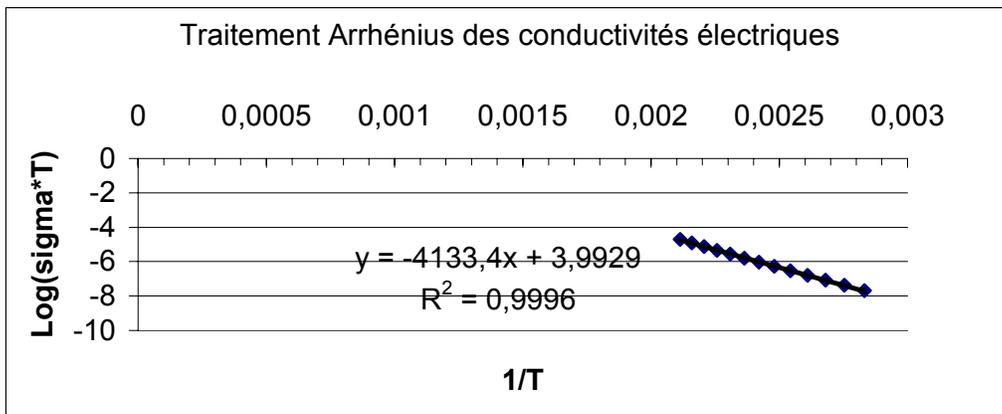
Courbe pour la montmorillonite Na après le traitement thermique à 110°C
(entre 80°C et -30°C)



Traitement Arrhénus pour lamontmorillonite Na chauffée à 110°C

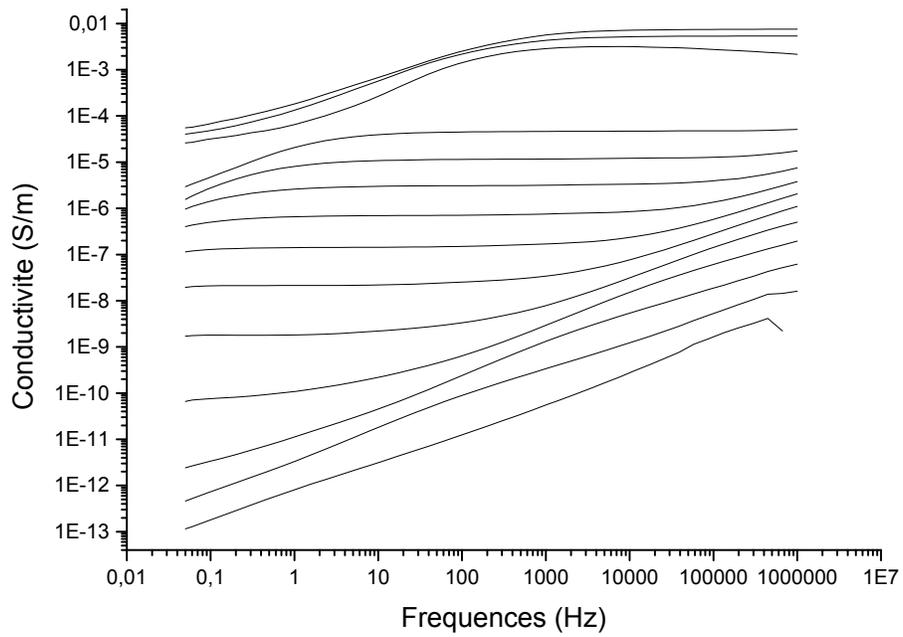


Courbe pour la montmorillonite Na pour l'état sec (entre 200°C et 50°C)

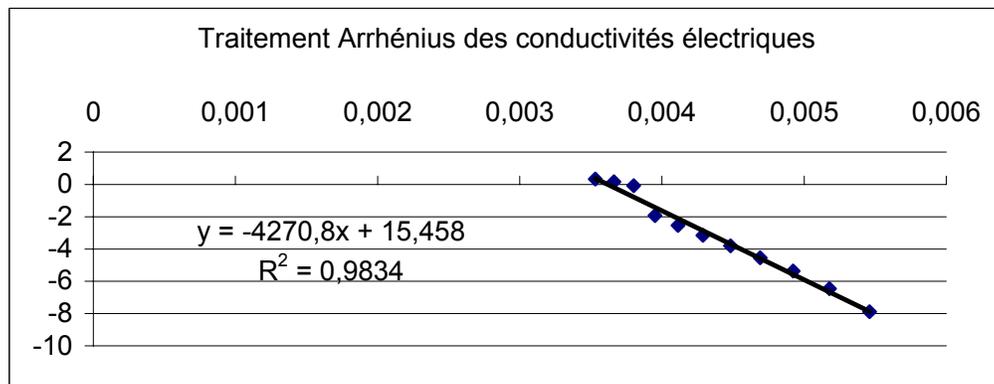


Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Na pour l'état sec

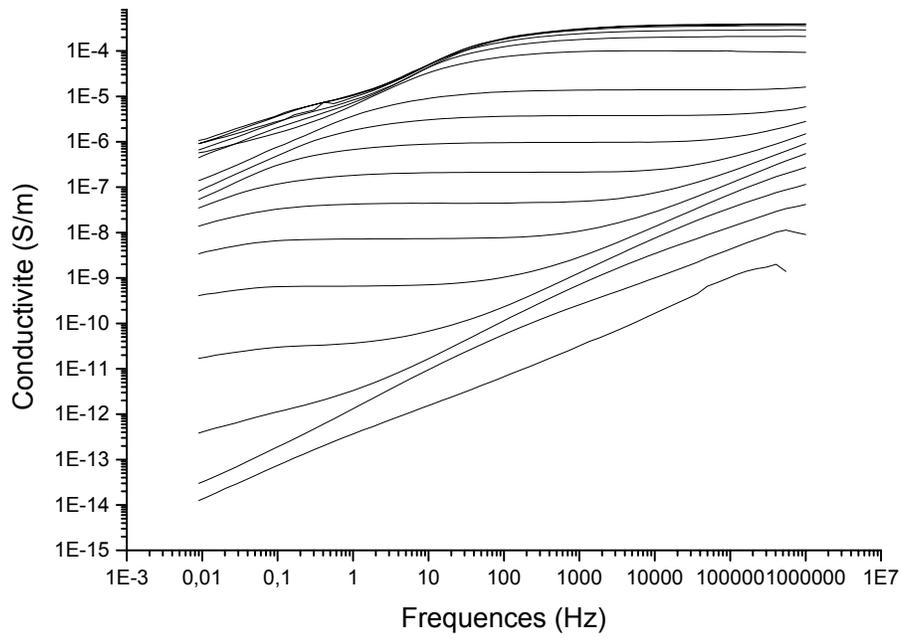
Pour K :



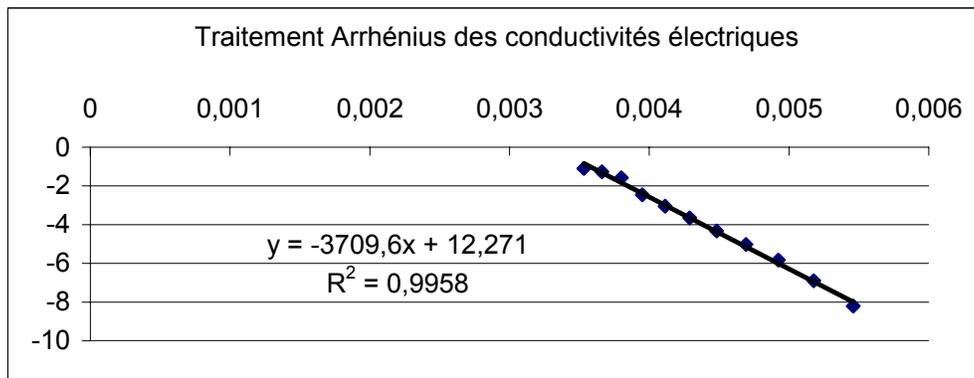
Courbe pour la montmorillonite K saturée (entre -120°C et 10°C)



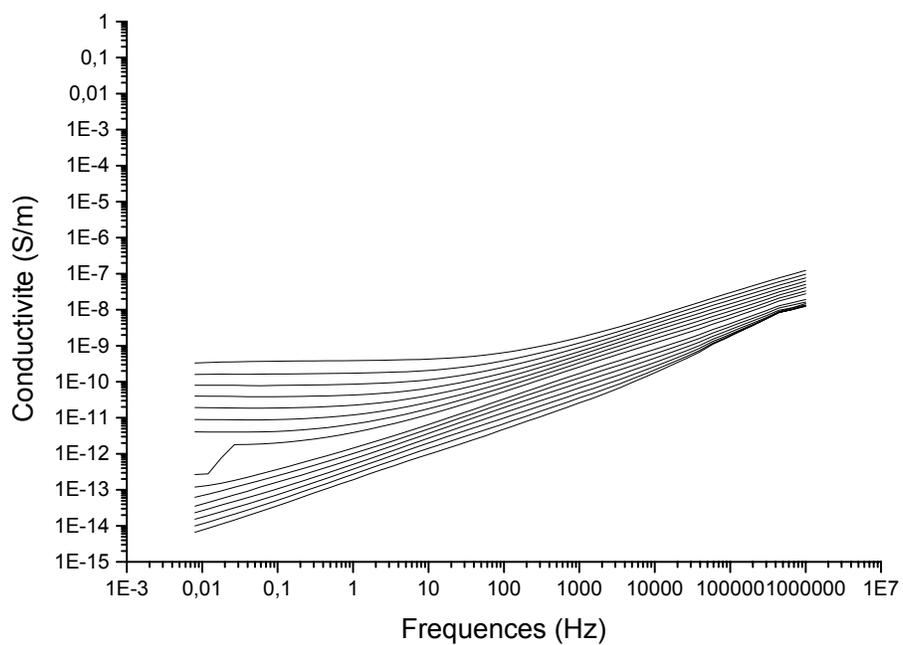
Traitement Arrhénius pour la montmorillonite K saturée



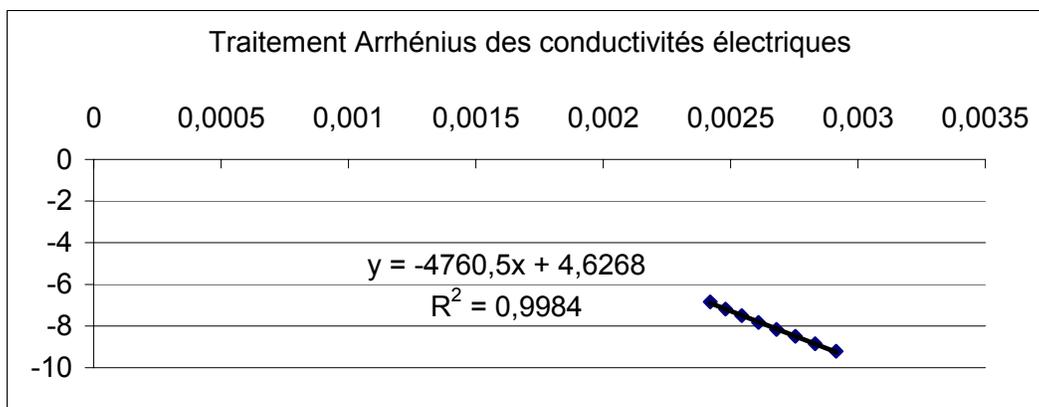
Courbe pour la montmorillonite K après le traitement thermique à 60°C (entre -120°C et 40°C)



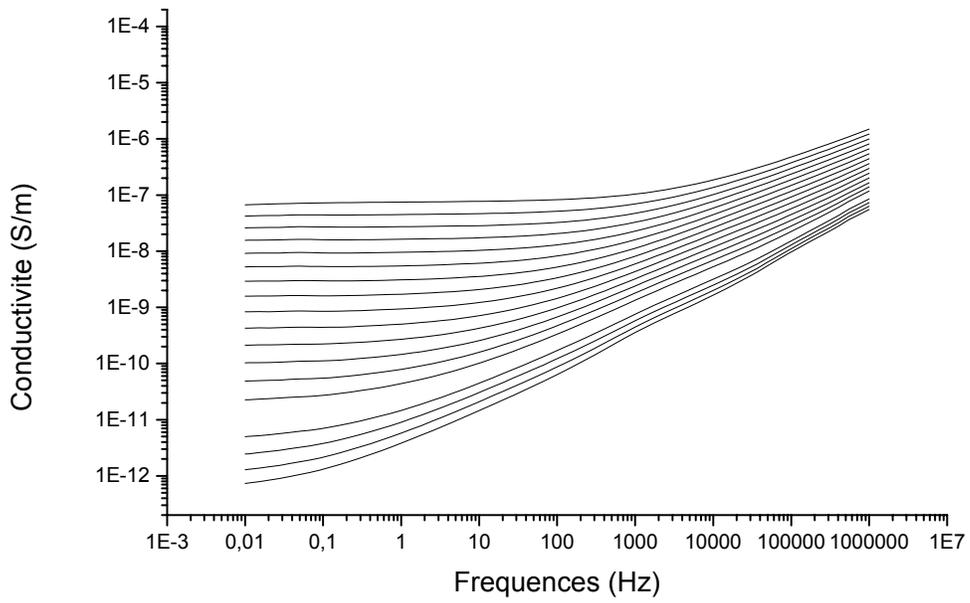
Traitement Arrhénus pour la montmorillonite K chauffée à 60°C



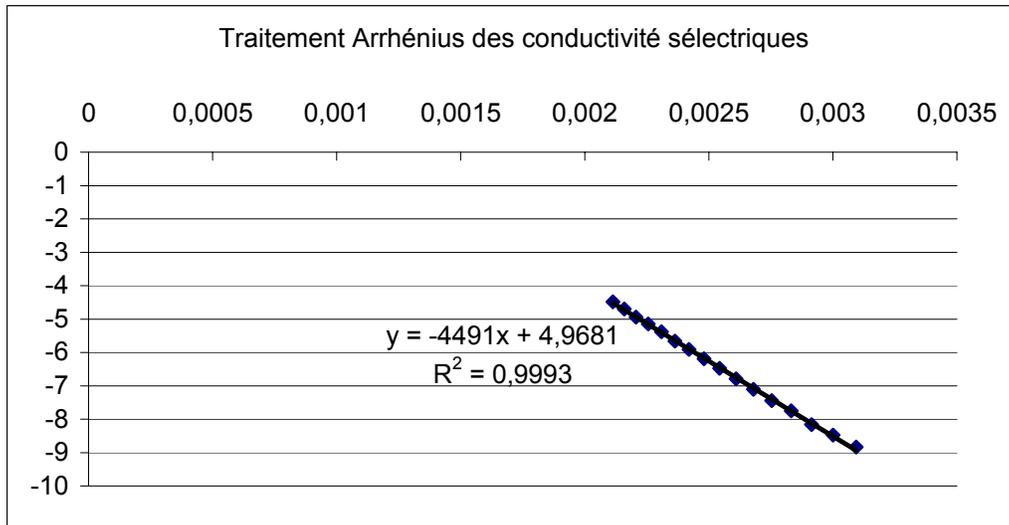
Courbe pour la montmorillonite K après le traitement thermique à 140°C (entre 140°C et 0°C)



Traitement Arrhénus pour la montmorillonite K chauffée à 140°C

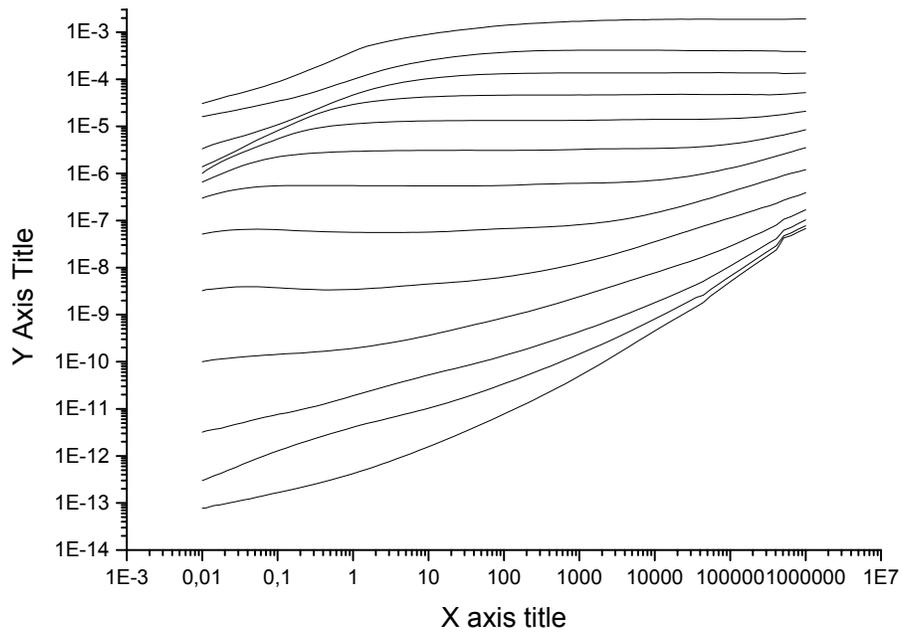


Courbe pour la montmorillonite K pour l'état sec (entre 180°C et 70°C)

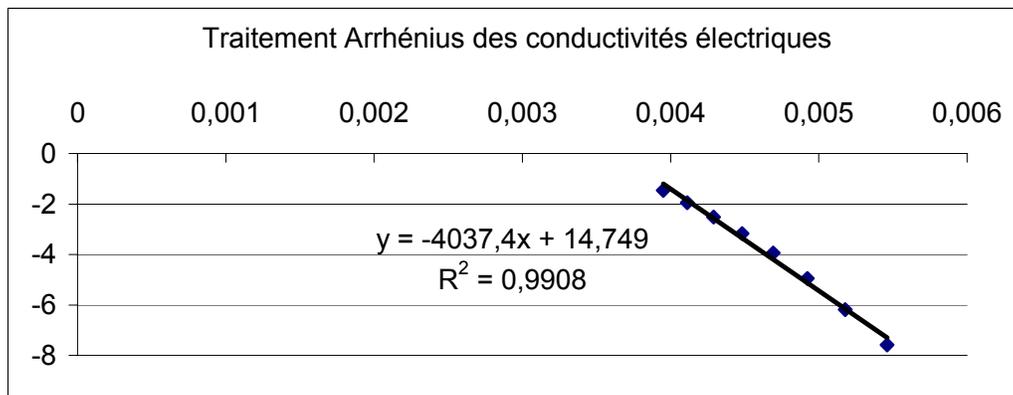


Traitement Arrhénus pour la montmorillonite K pour l'état sec

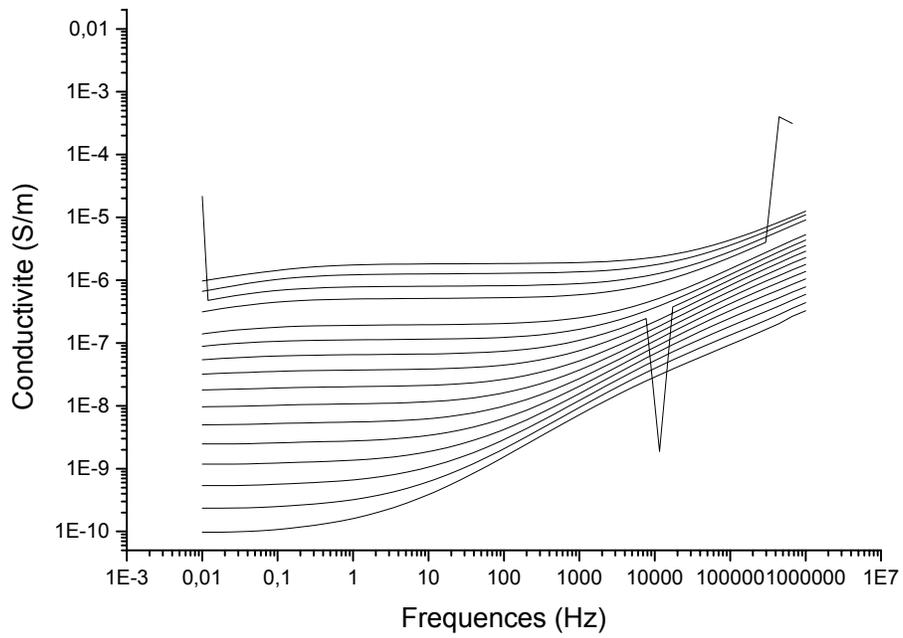
Pour Cs :



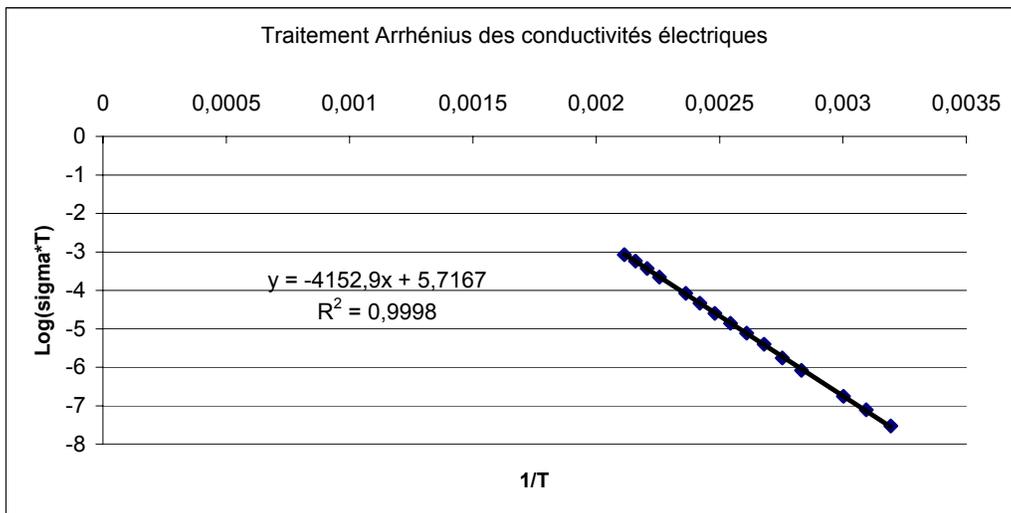
Courbe pour la montmorillonite Cs saturée (entre -120°C et 20°C)



Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Cs saturée

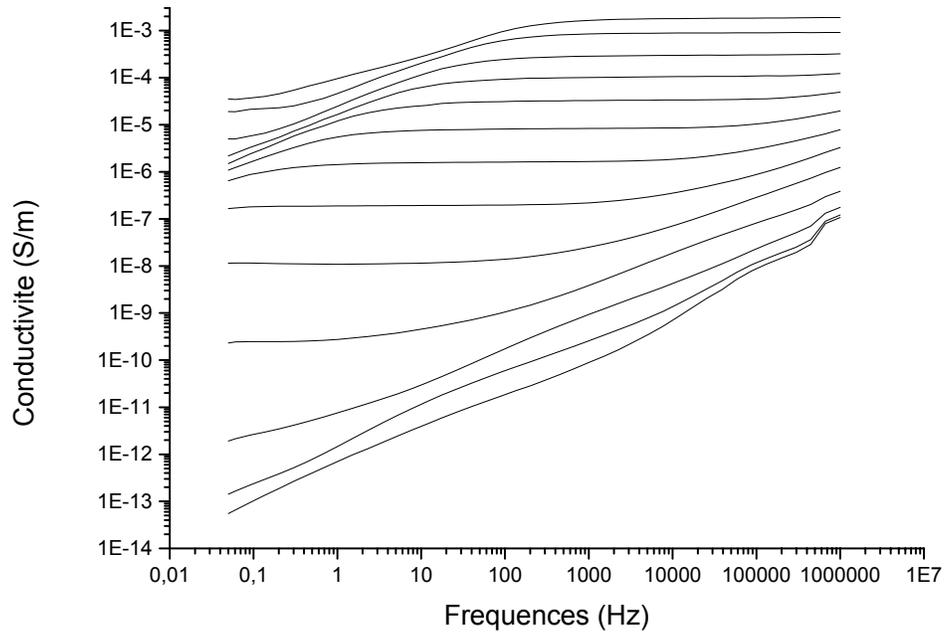


Courbe pour la montmorillonite Cs pour l'état sec (entre 200°C et 40°C)

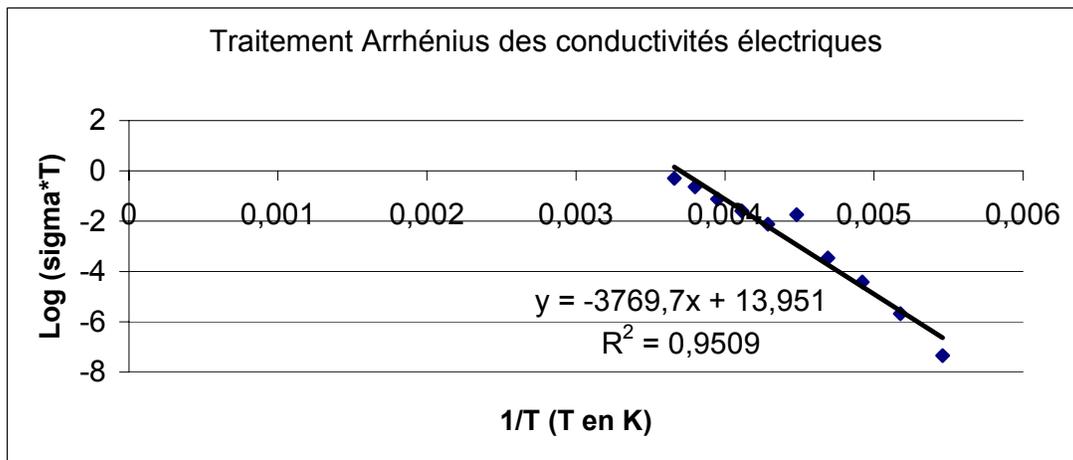


Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Cs

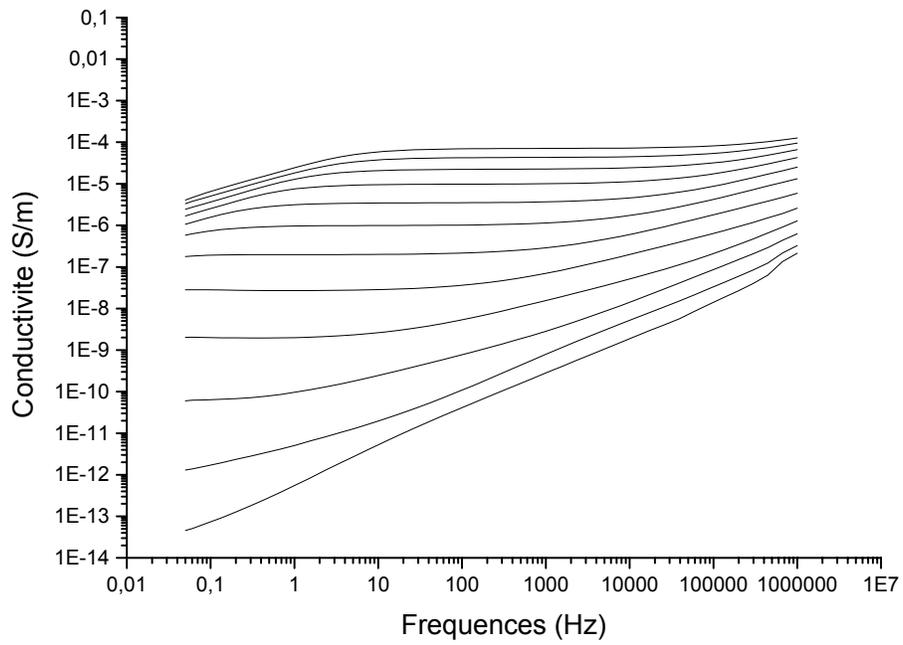
Pour Ca :



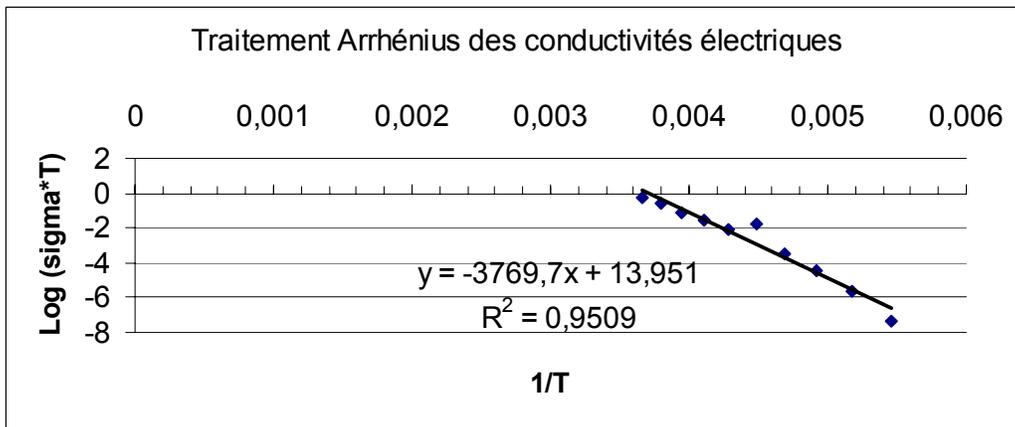
Courbe pour la montmorillonite Ca saturée (entre -120°C et 0°C)



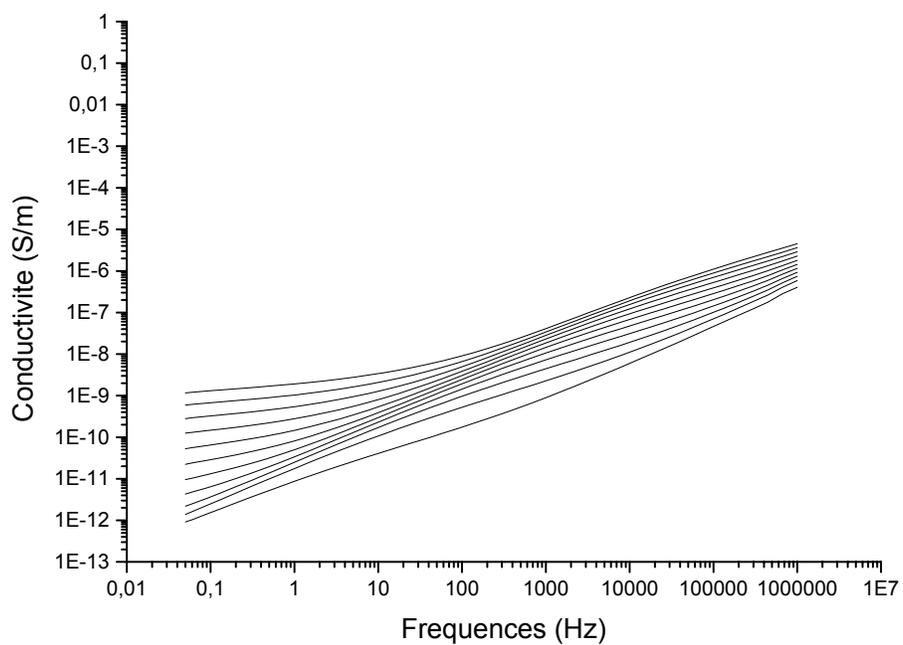
Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Ca saturée



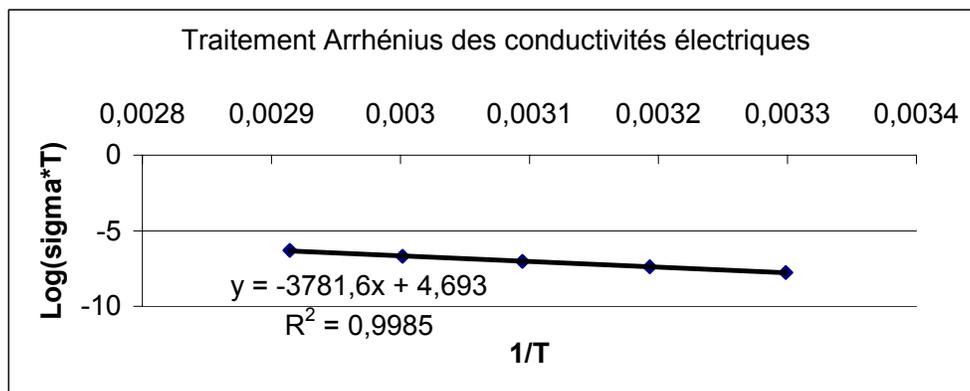
Courbe pour la montmorillonite Ca après le traitement thermique à 60°C
(entre -100°C et 100°C)



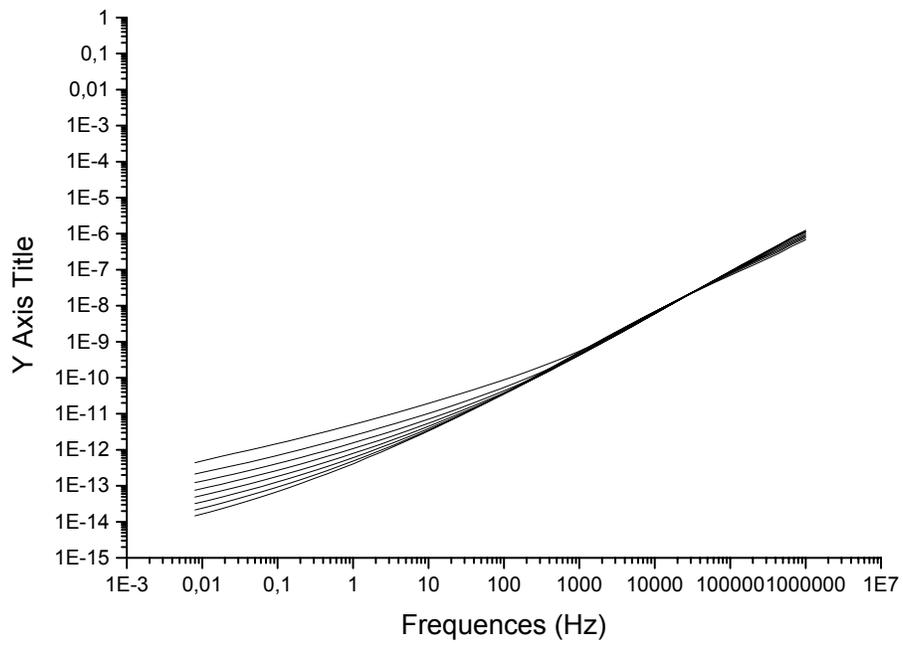
Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Ca chauffée à 60°C



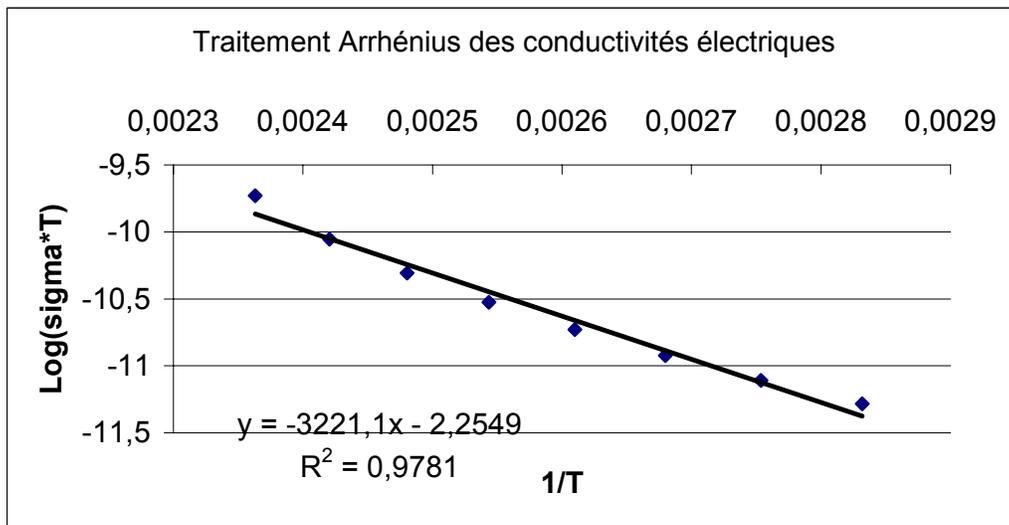
Courbe pour la montmorillonite Ca après le traitement thermique à 120°C
(entre -30°C et 70°C)



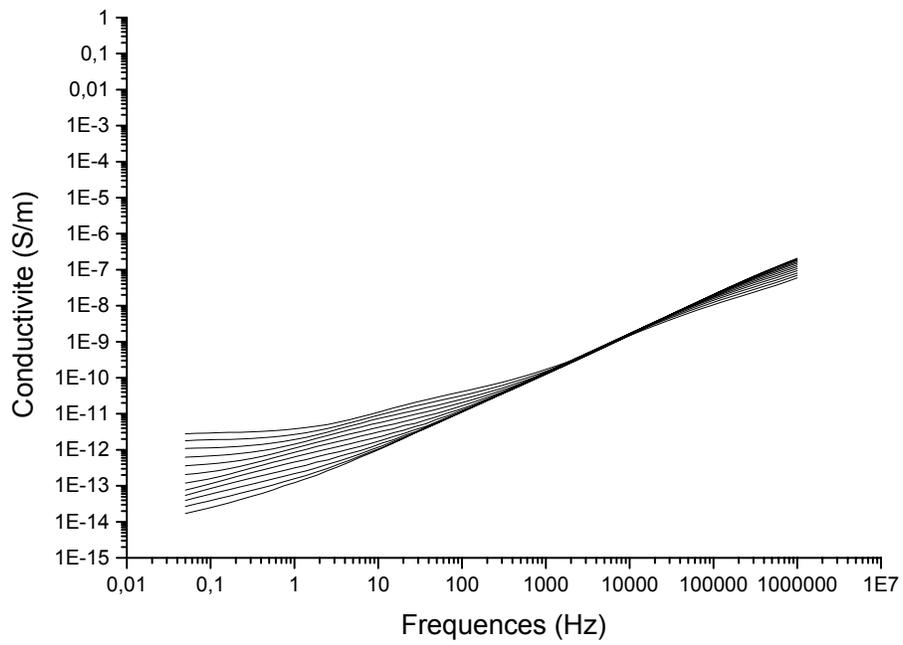
Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Ca chauffée à 120°C



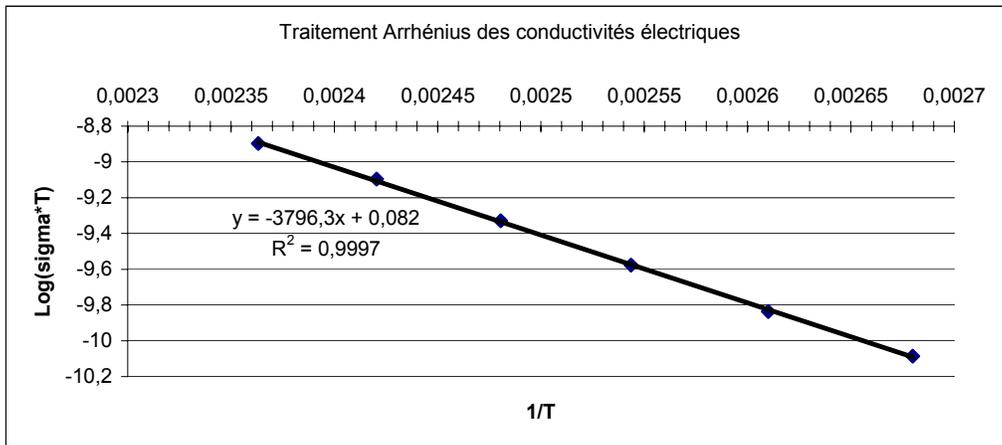
Courbe pour la montmorillonite Ca après le traitement thermique à 170°C
(entre 150°C et 20°C)



Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Ca chauffée à 170°C

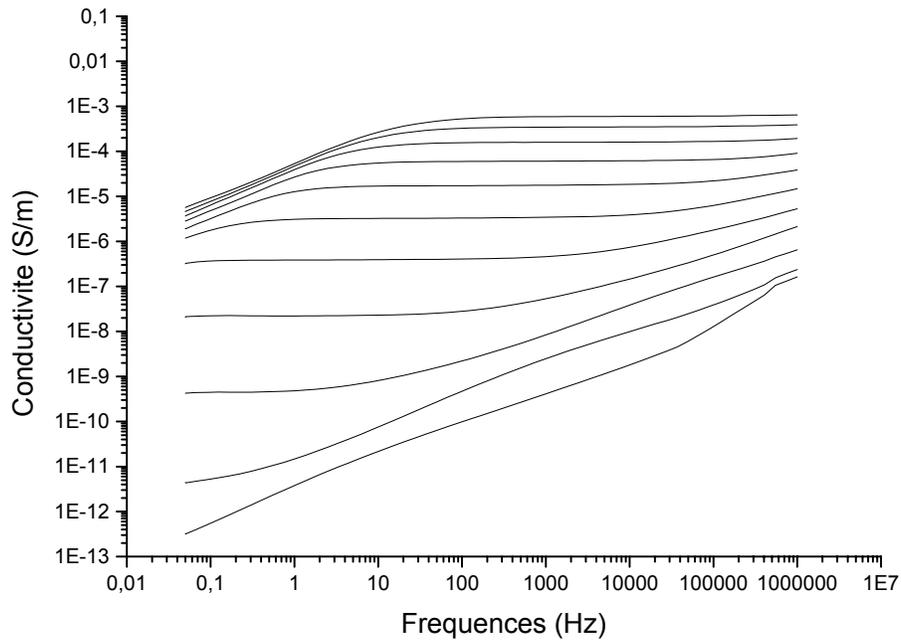


Courbe pour la montmorillonite Ca pour l'état sec (entre 150°C et -70°C)

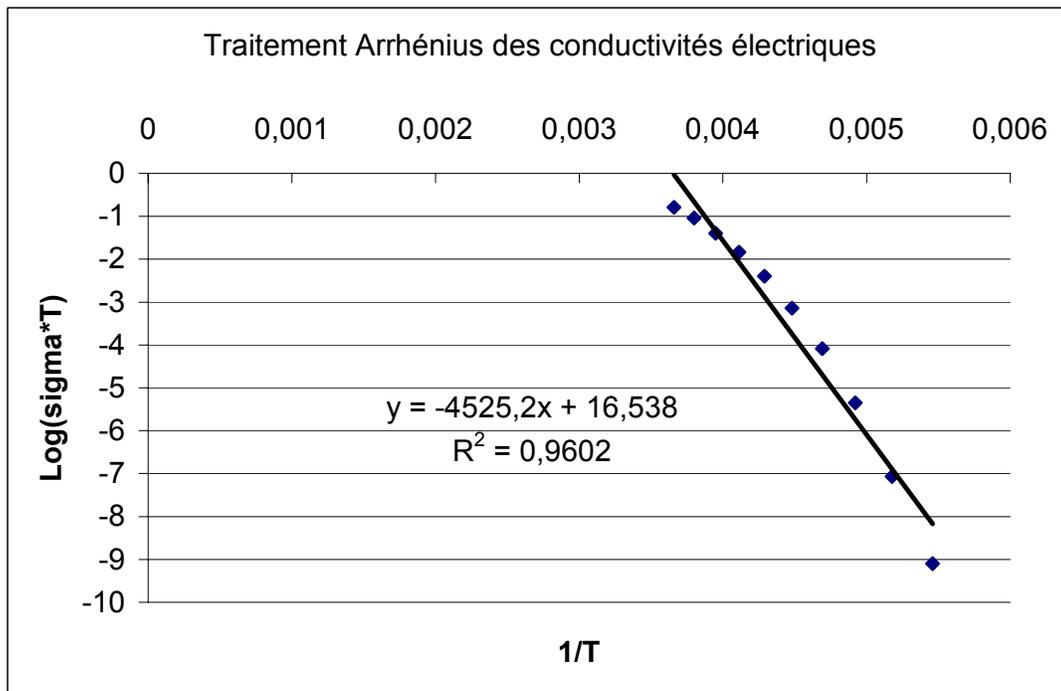


Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Ca pour l'état sec

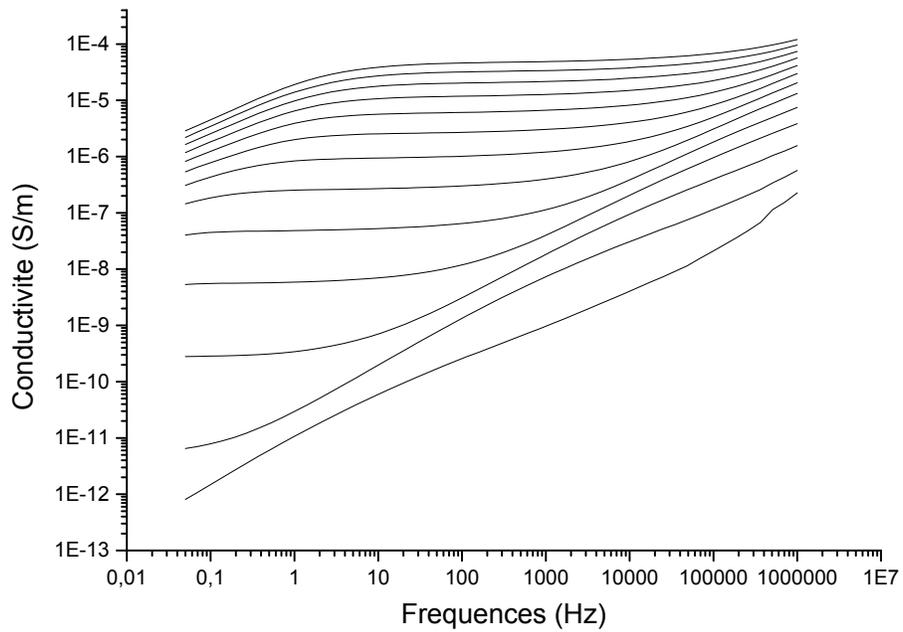
Pour Na/Ca :



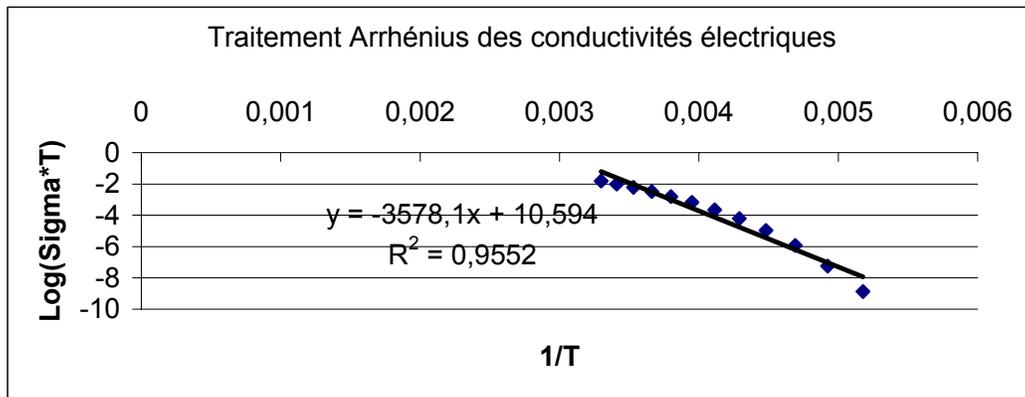
Courbe pour la montmorillonite Na-Ca pour l'état saturé (entre -100°C et 0°C)



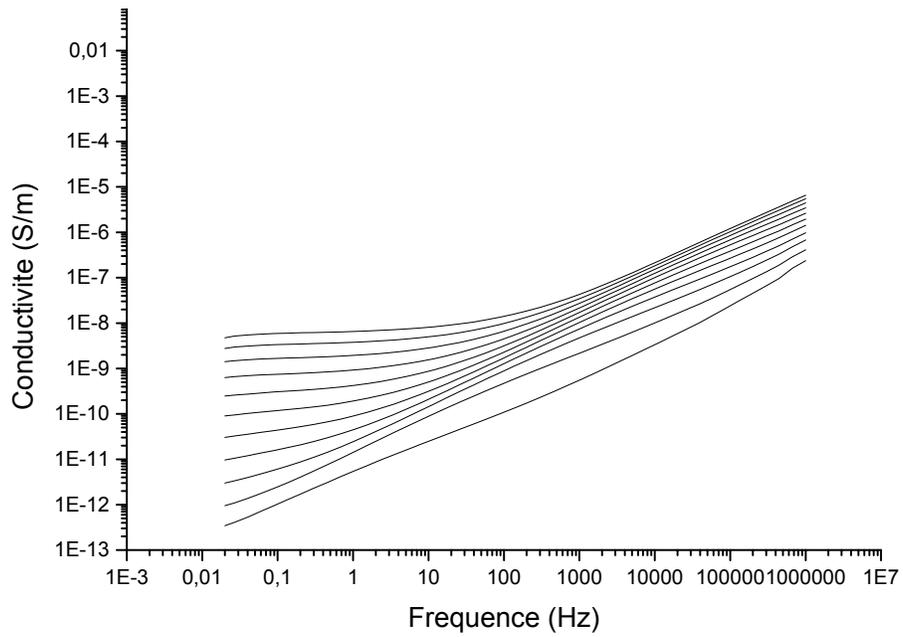
Traitement Arrhenius pour la montmorillonite Na-Ca pour l'état saturé



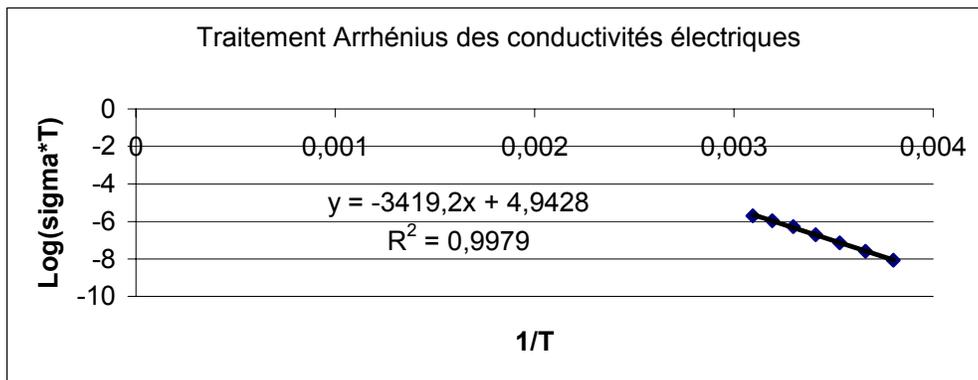
Courbe pour la montmorillonite Na-Ca après le traitement thermique à 60°C
(entre -90°C et 30°C)



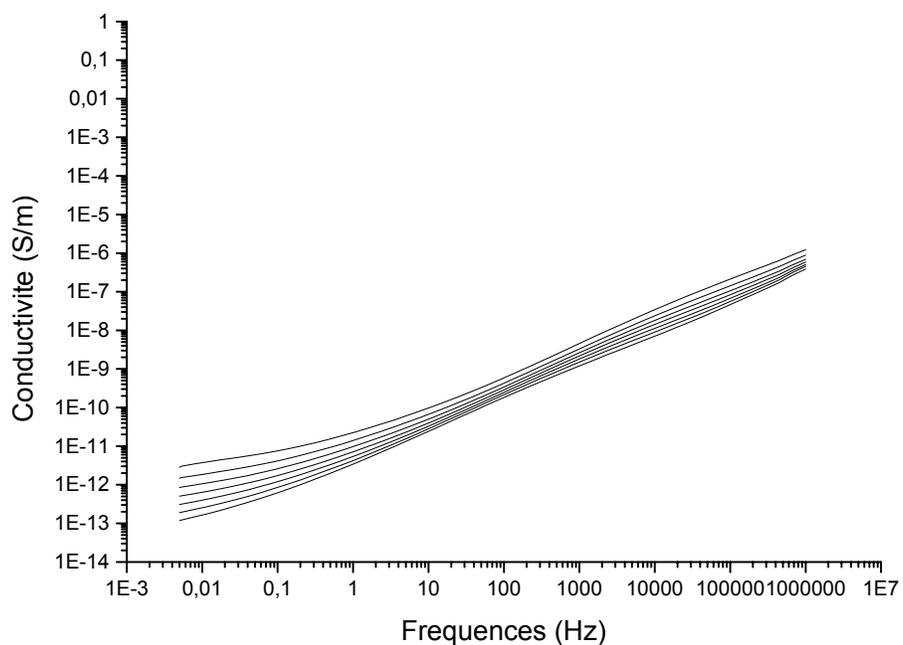
Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Na-Ca chauffée à 60°C



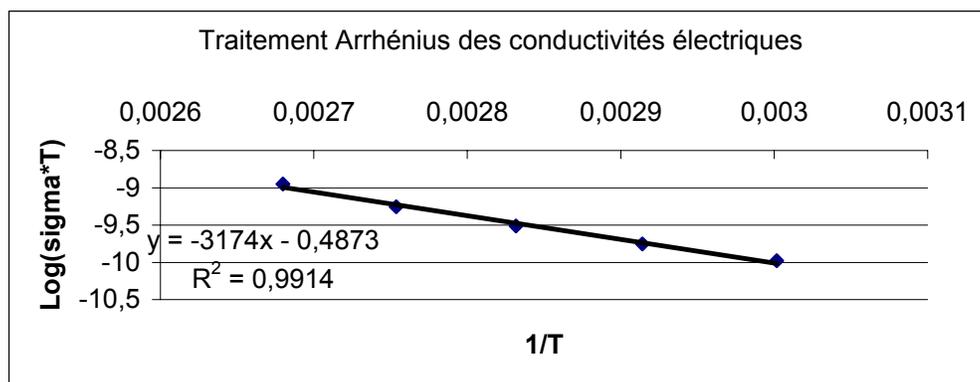
Courbe pour la montmorillonite Na-Ca après le traitement thermique à 100°C
(entre -50°C et 50°C)



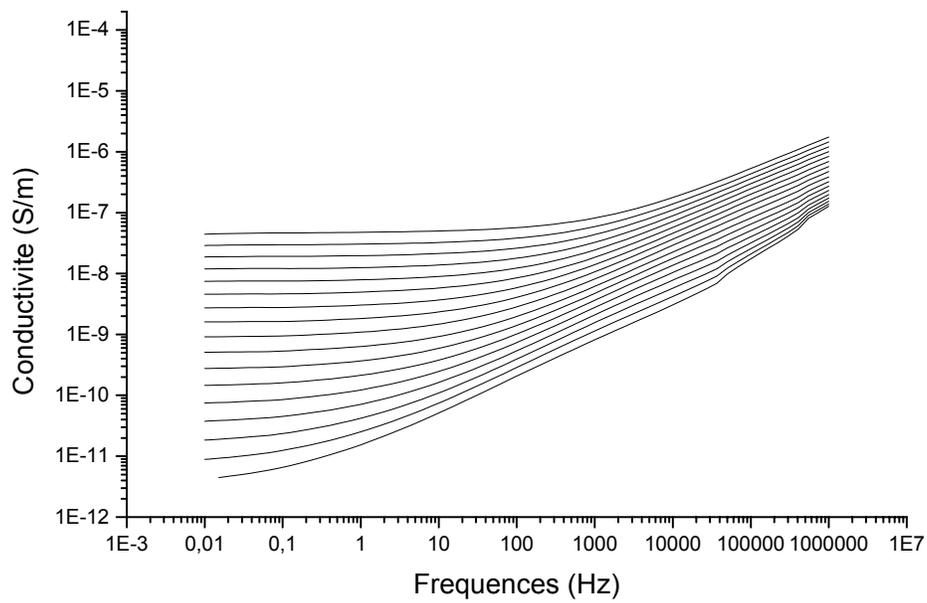
Traitement Arrhénus pour la montmorillonite Na-Ca chauffée à 100°C



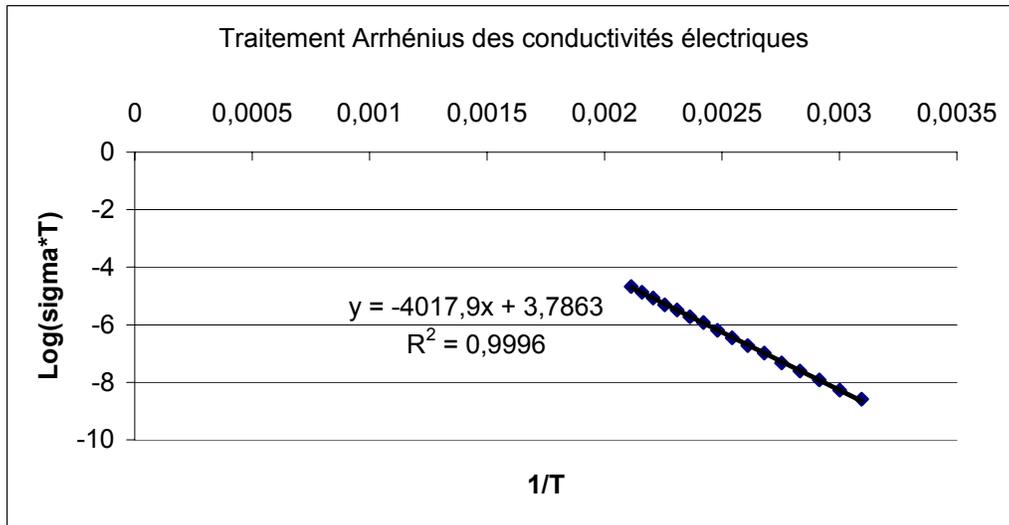
Courbe pour la montmorillonite Na-Ca après le traitement thermique à 130°C
(entre 100°C et 0°C)



Traitement Arrhénius pour la montmorillonite Na-Ca chauffée à 130°C



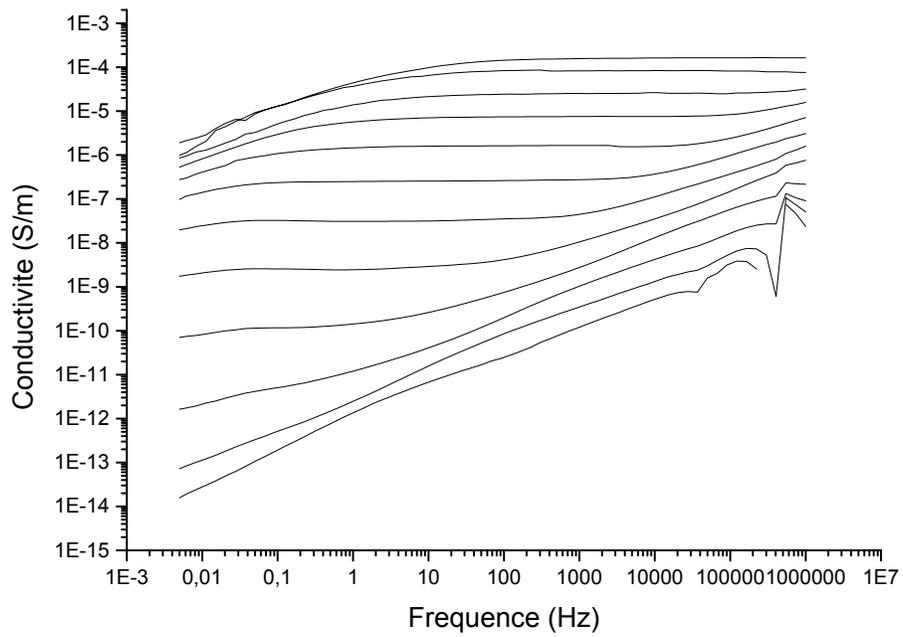
Courbe pour la montmorillonite Na-Ca pour l'état sec (entre 200°C et 40°C)



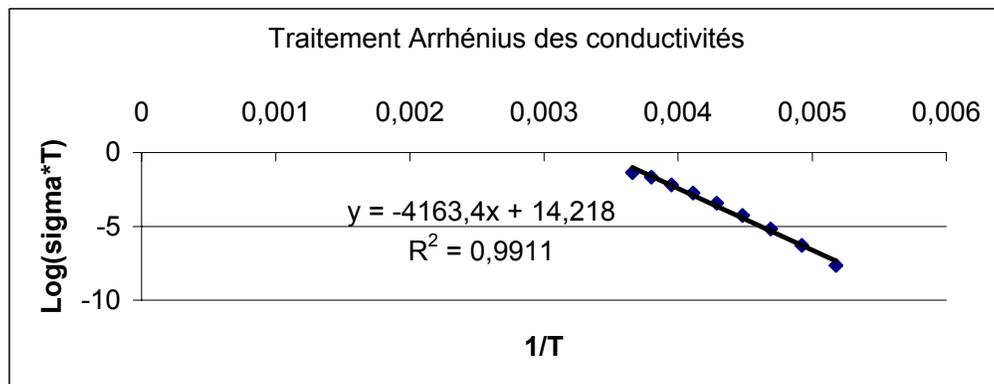
Traitement Arrhenius pour la montmorillonite Na-Ca pour l'état sec

Nous avons également comparé nos résultats avec ceux obtenus pour une beidellite, Moro,(pour l'état sec et l'état saturé) et pour une chlorite et mica (pour l'état sec) :

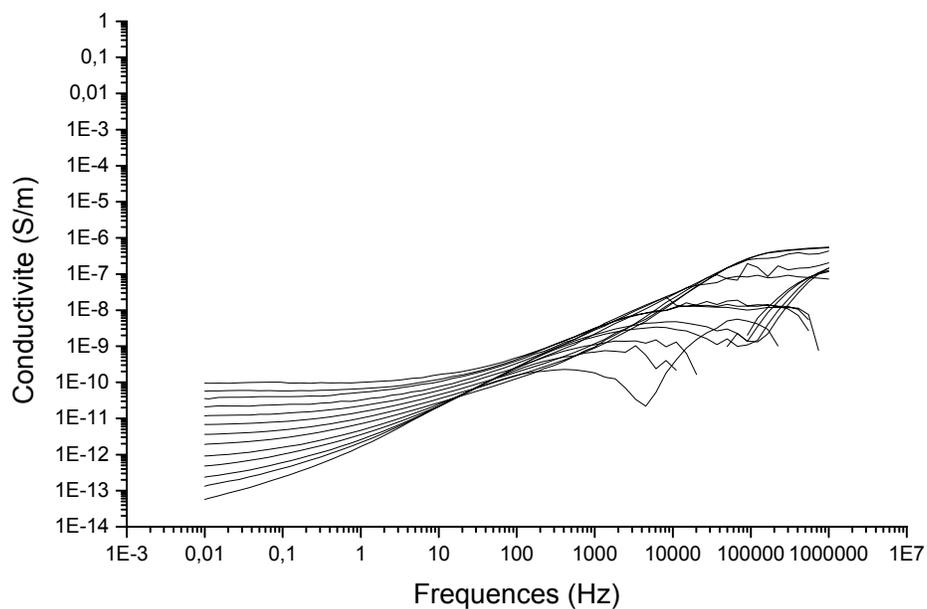
Pour Li-Moro :



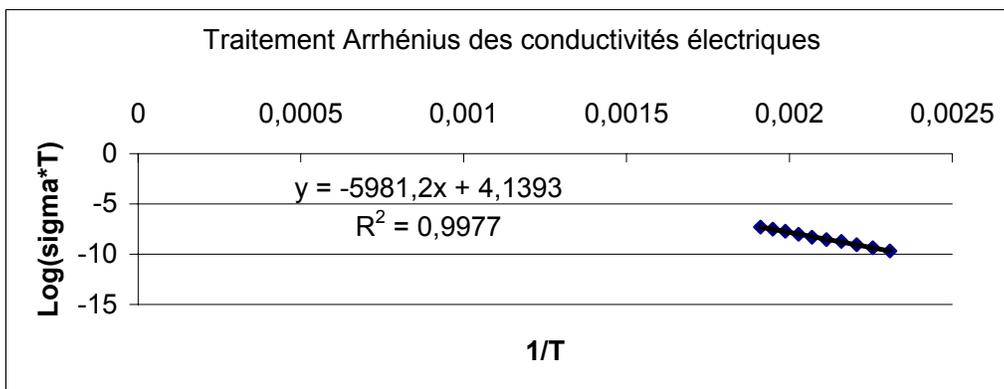
Courbe pour la beidellite Li Moro saturée (entre -120°C et 20°C)



Traitement Arrhénius pour la beidellite Li Moro saturée

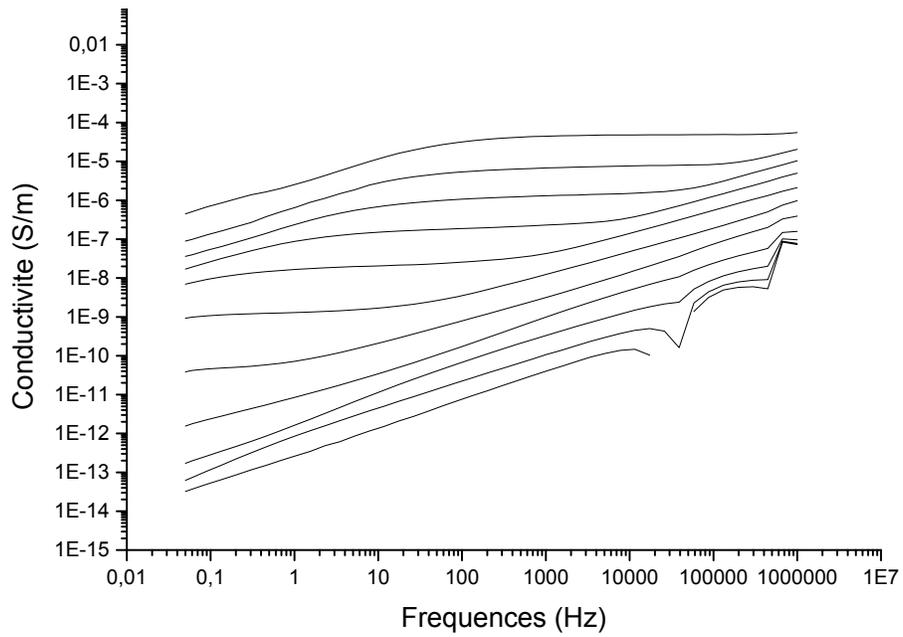


Courbe pour la beidellite Li Moro pour l'état sec (entre 250°C et 120°C)

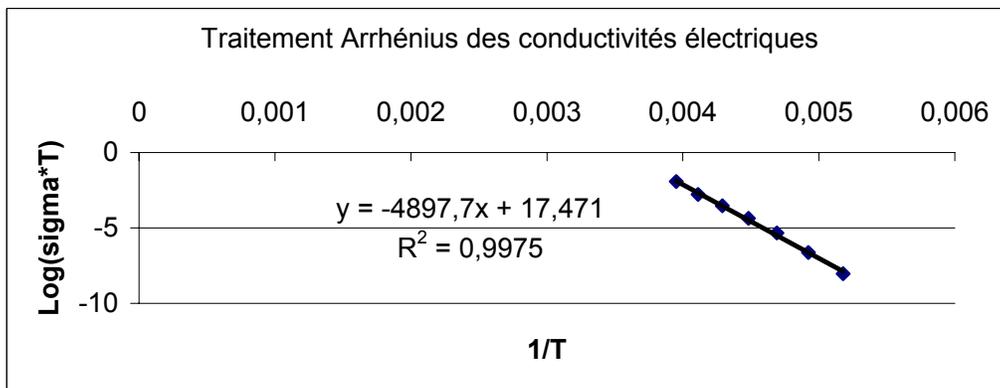


Traitement Arrhénius pour la beidellite Li Moro pour l'état sec

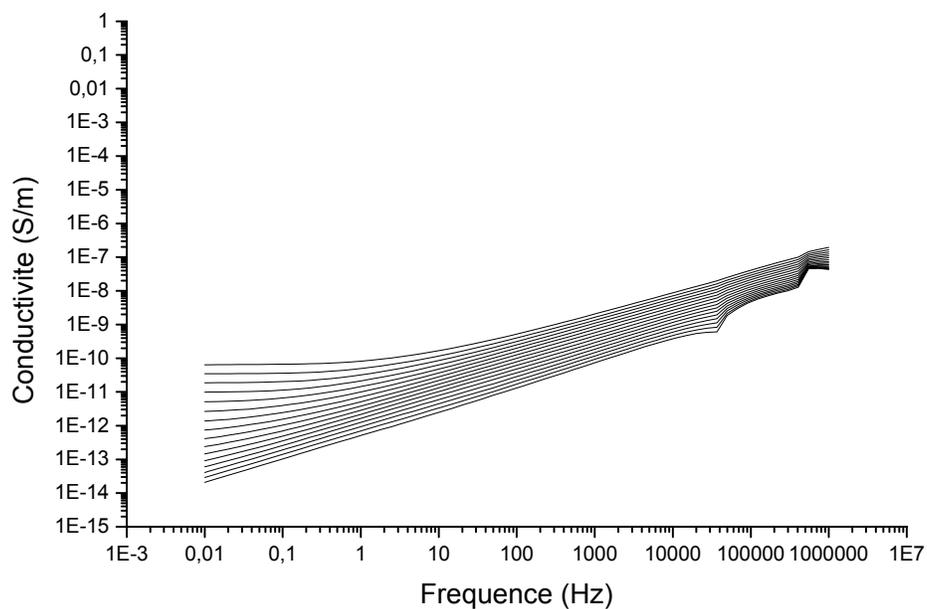
Pour la Na Moro :



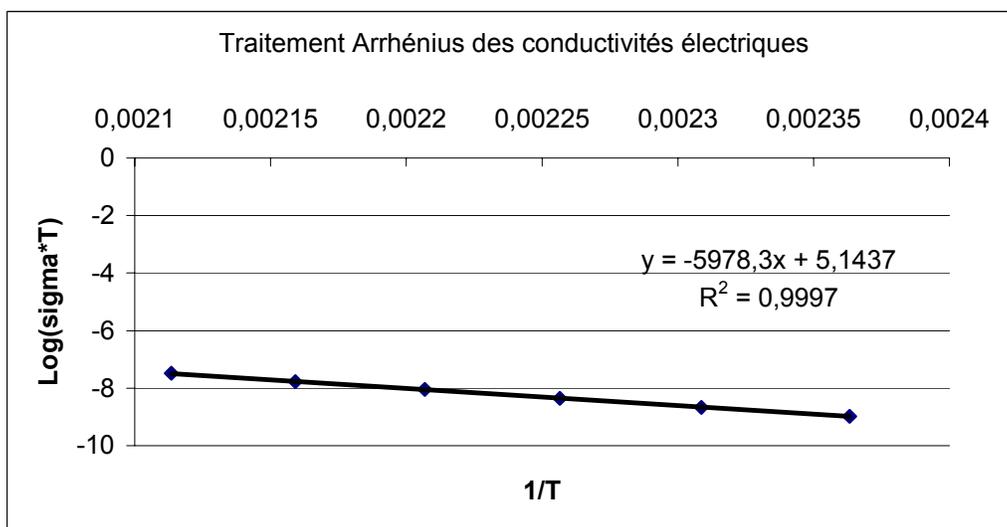
Courbe pour la beidellite Na Moro pour l'état saturé (entre -120°C et -20°C)



Traitement Arrhénius pour la beidellite Na Moro pour l'état saturé

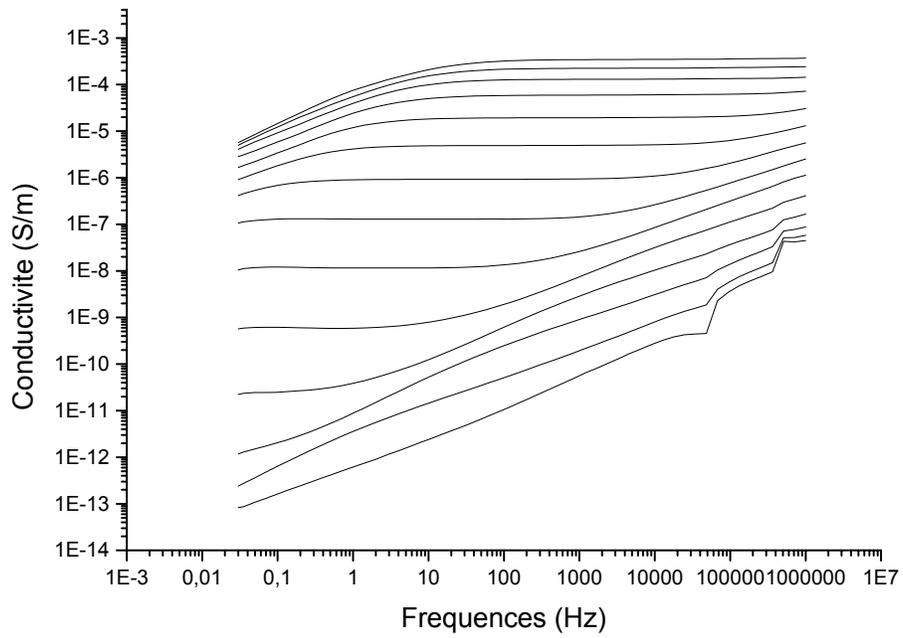


Courbe pour la beidellite Na pour l'état sec (entre 200°C et 50°C)

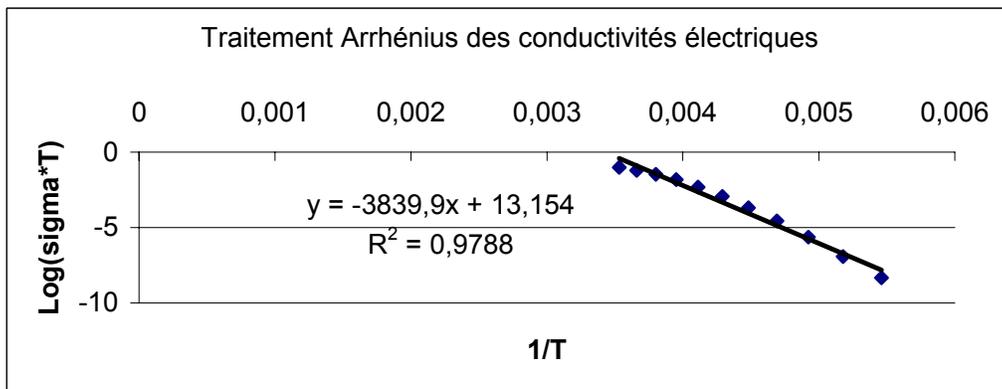


Traitement Arrhénus pour la beidellite Na Moro pour l'état sec

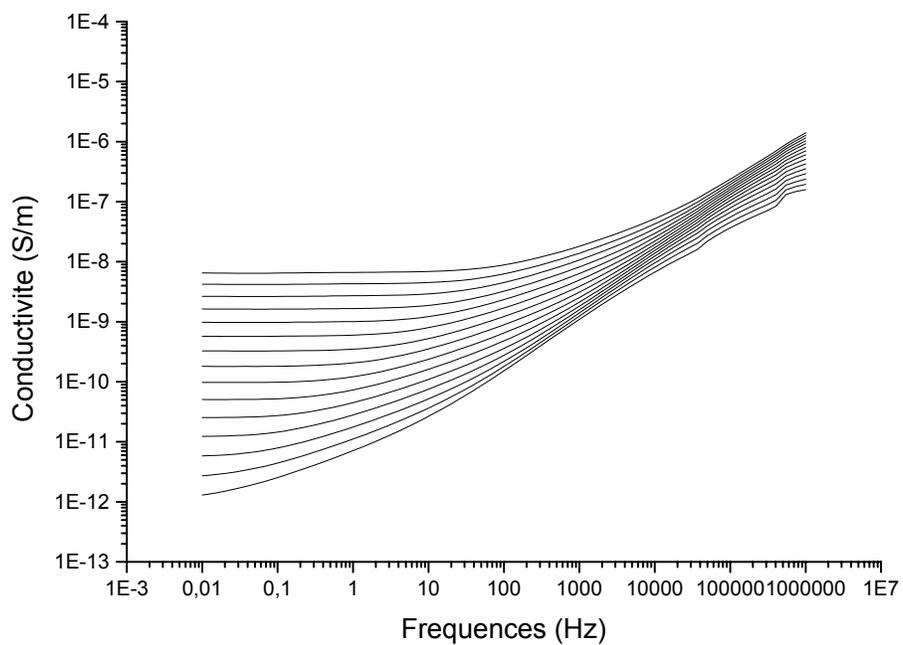
Pour la K-Moro :



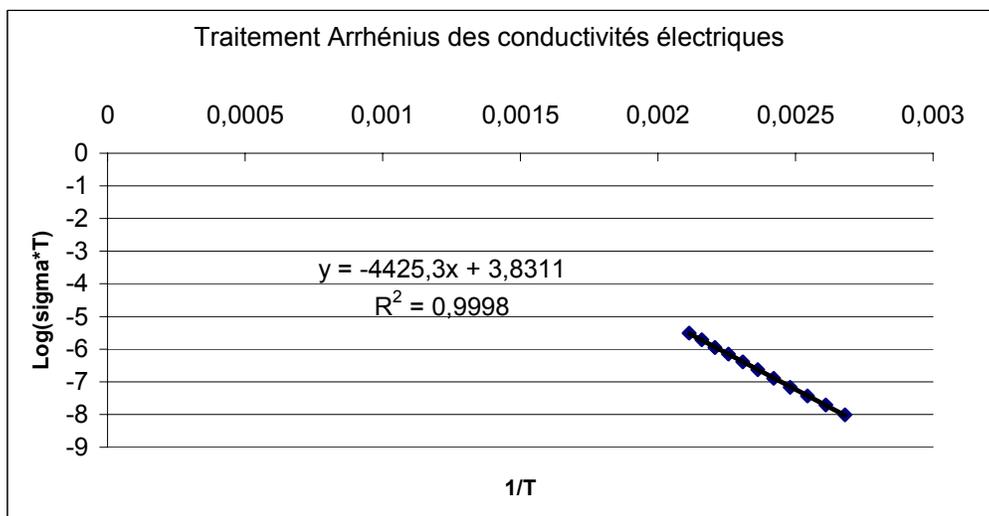
Courbe pour la beidellite K Moro pour l'état saturé (entre -120°C et 20°C)



Traitement Arrhenius pour la beidellite K Moro pour l'état saturé

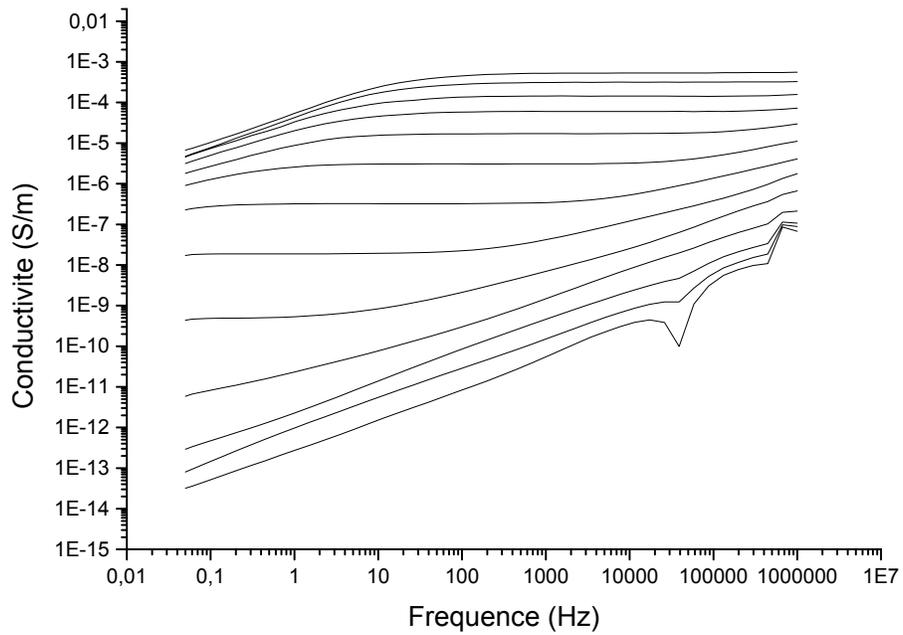


Courbe pour la beidellite K Moro pour l'état sec (entre 200 et 60°C)

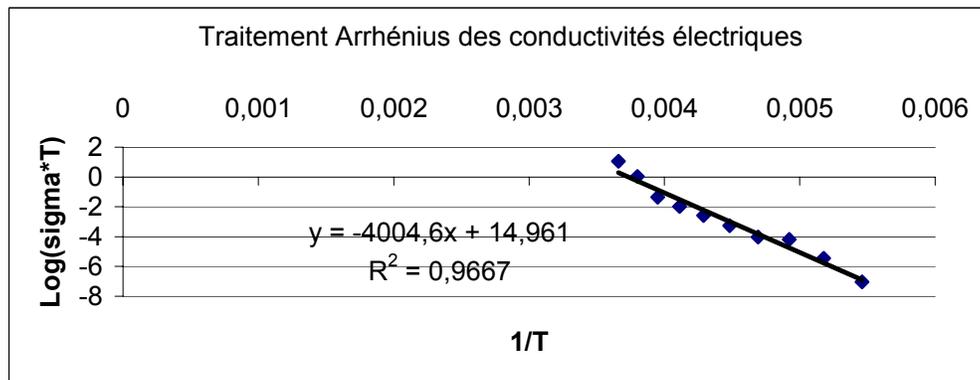


Traitement Arrhenius pour la beidellite K Moro pour l'état sec

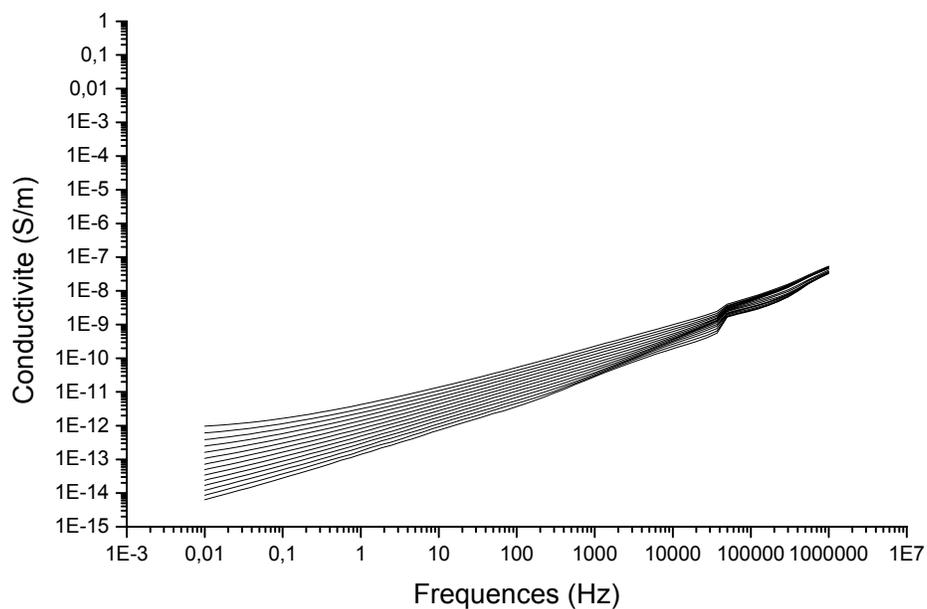
Pour la Ca-Moro :



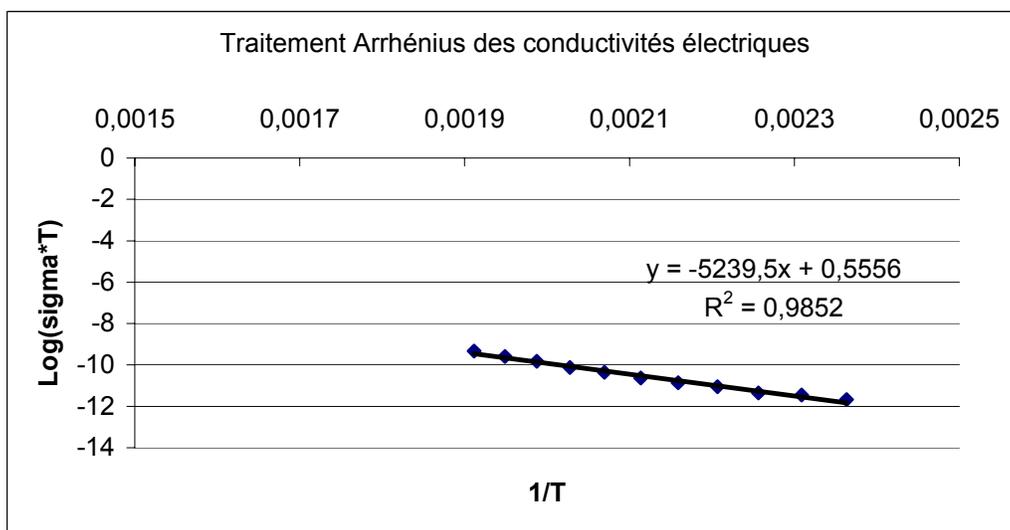
Courbe pour la beidellite Ca Moro pour l'état saturé (entre -90°C et 0°C)



Traitement Arrhenius pour la beidellite Ca Moro pour l'état saturé

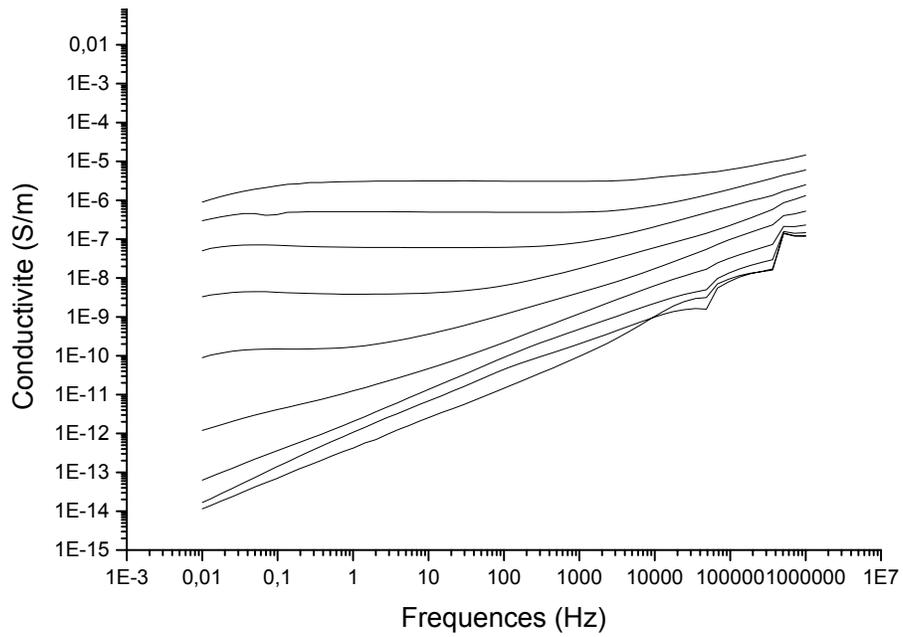


Courbe pour la beidellite Ca Moro pour l'état sec (entre 250°C et 120°C)

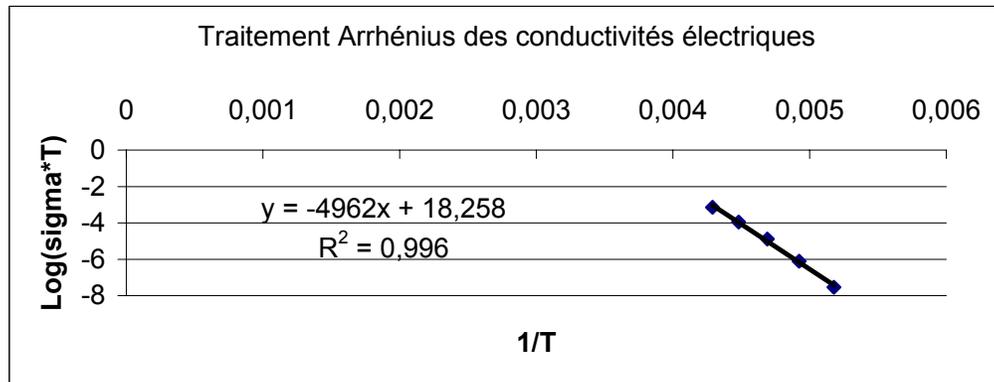


Traitement Arrhénus pour la beidellite Ca Moro pour l'état sec

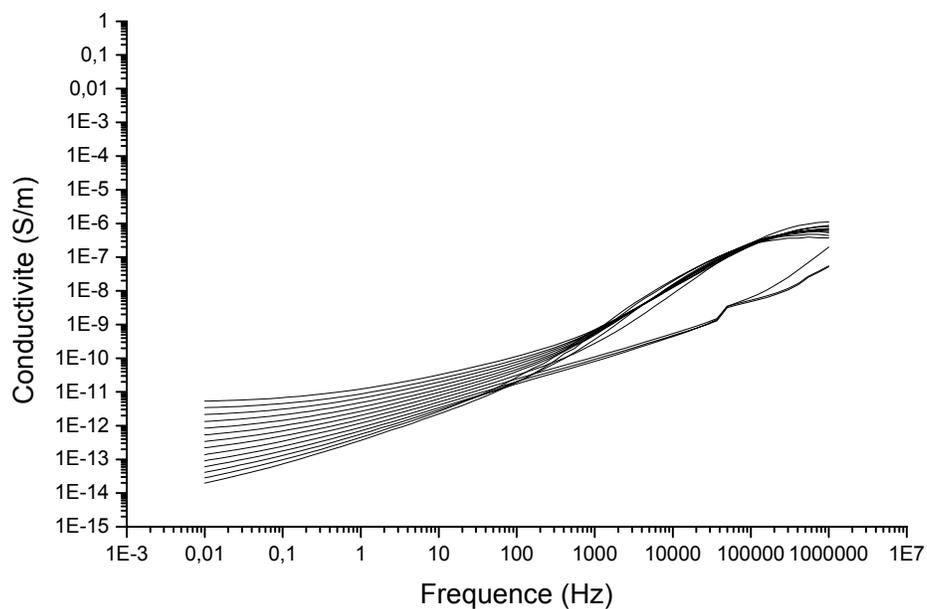
Pour la beidellite mixte :



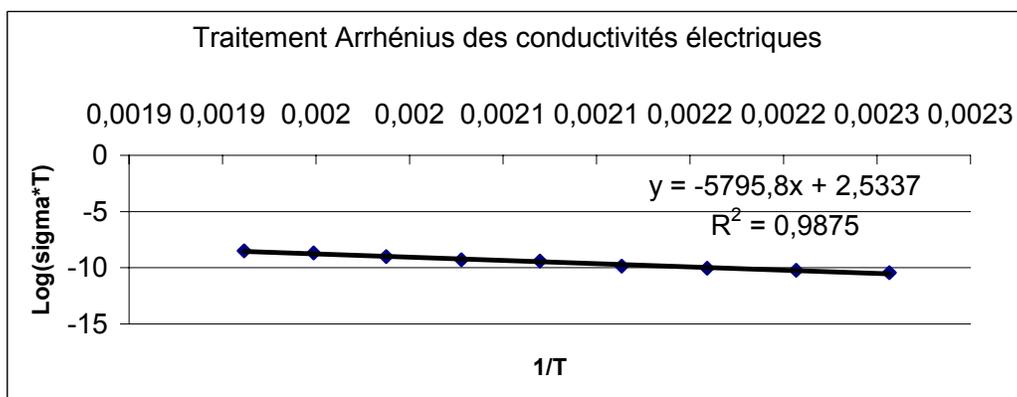
Courbe pour la beidellite pour l'état saturé (entre -120°C et -20C)



Traitement Arrhénius pour la beidellite pour l'état saturé



Courbe pour la beidellite pour l'état sec (entre 250°C et 120°C)



Traitement Arrhenius pour la beidellite pour l'état sec

Figure IV.1 Courbes des mesures brutes et des résultats de conductivité électriques sur la montmorillonite et la beidellite

Les résultats d'énergie d'activation sont donnés dans le tableau suivant :

Pour l'état sec

Cation	Energie d'activation (eV) MX80	Energie d'activation (eV) Moro
Li	1,12	1,19
Na	1,02	1,18
K	0,89	0,88
Cs	0,82	
Ca	0,73	1,05
Pure	0,8	1,15

Tableau IV.1. Résultats d'énergie d'activation pour les montmorillonites et les beidellites purifiées et mixtes, ou saturées par des cations alcalins ou par Ca

Pour l'état saturé :

L'état saturé correspond au cas où le traitement thermique est fixé à 20°C pendant 1 heure pour stabiliser l'échantillon, après sa sortie du dessiccateur

	Li	Na	K	Cs	Ca	Na-Ca
Energie d'activation (en eV)	0,9	0,9	0,75	0,8	0,74	0,9

Tableau IV.2. Résultats des énergies d'activation pour les montmorillonites à l'état saturé

Pour les états intermédiaires :

Température (°C)	Li	Na	K	Cs	Ca	Na-Ca
40			0,94			
60	0,9	0,79	0,73		0,72	0,71
80		0,8				
100						0,68
110		0,82				
120					0,72	
130						0,62
150	0,94					

Tableau IV.3. Energies d'activation de saut de cation (en eV) pour la montmorillonite dans les états intermédiaires d'hydratation (en fonction des traitements thermiques subis)

Annexe V : Energies de gonflement

Les énergies de gonflement, que nous utilisons dans le modèle électrostatique pour déterminer les énergies d'hydratation des cations et des surfaces, sont calculées à partir du formalisme PACHA. Pour cela, nous utilisons les structures cristallographiques de la littérature et nous augmentons le paramètre c . Nous effectuons les mêmes calculs que pour déterminer les énergies de surface, en déterminant l'énergie du feuillet dans le cristal infini ($\langle EB \rangle$) et dans le cristal fini contenant N fois la maille unitaire (PEB/ N), ce qui nous permet de calculer l'énergie de surface et l'énergie de gonflement est considérée comme la différence entre l'énergie de surface avant le gonflement et celle d'après le gonflement. Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

Pour Li :

Distance	$\langle EB \rangle$ (kJ/mol)	PEB/ N (kJ/mol)	Energie de surface en (J/m ²)	Energie de gonflement (J/m ²)
9,95	11594,9	11159,3	0,391384234	
10	11498,5	11063,5	0,390845137	0,000539097
10,05	11403,5	10971,3	0,388329352	0,002515785
10,1	11310	10876,5	0,389497395	-0,001168043
10,15	11217,9	10785,1	0,388868449	0,000628946
10,2	11127,2	10695,1	0,388239503	0,000628946
10,25	11037,8	10606,5	0,387520707	0,000718796
10,3	10949,4	10519,1	0,386622212	0,000898495
10,35	10862,6	10432,9	0,386083116	0,000539097
10,4	10776,9	10348,1	0,38527447	0,000808645
10,45	10692,4	10264,3	0,384645524	0,000628946
10,5	10609,1	10181,7	0,384016578	0,000628946
10,55	10526,9	10100,3	0,383297782	0,000718796
10,6	10445,8	10020	0,382578987	0,000718796
10,65	10365,7	9940,6	0,381950041	0,000628946
10,7	10286,7	9862,4	0,381231245	0,000718796
10,75	10208,6	9785,1	0,380512449	0,000718796
10,8	10131,6	9708,8	0,379883503	0,000628946
10,9	9980,3	9559	0,378535761	0,001347742
11	9832,6	9412,9	0,37709817	0,001437591
12	8522,5	8118,6	0,362901956	0,014196214
12,5	7958,5	7563,1	0,355264752	0,007637204
13	7442,1	7055,5	0,347358	0,007906752
14	6524,1	6157,9	0,329028711	0,018329289

Tableau V.1. Energies de gonflement

Pour Na :

Distance	<EB> (kJ/mol)	PEB/N(kJ/mol)	Energie de surface en (J/m ²)	Energie de gonflement (J/m ²)
9,95	11626,1	11154,4878	0,42374104	
10	11531,2	11059,3714	0,423935408	-0,000194368
10,05	11437,7	10965,7163	0,424074766	-0,000139358
10,1	11345,7	10873,549	0,424225127	-0,00015036
10,15	11255	10782,8061	0,424263634	-3,85069E-05
10,2	11165,7	10693,3286	0,424423162	-0,000159529
10,25	11077,6	10605,1755	0,424470838	-4,76752E-05
10,3	10990,5	10518,3531	0,424221459	0,000249378
10,35	10904,9	10432,7245	0,424247131	-2,56713E-05
10,4	10820,5	10348,3163	0,424254465	-7,33465E-06
10,45	10737,3	10265,0878	0,424280137	-2,56713E-05
10,5	10655,1	10183,0327	0,424149947	0,00013019
10,55	10574,1	10102,0041	0,424175618	-2,56713E-05
10,6	10494,1	10022,0612	0,424124275	5,13425E-05
10,65	10415,1	9943,18367	0,424014256	0,00011002
10,7	10337	9865,28571	0,423832723	0,000181533
10,75	10260,1	9788,41224	0,423808885	2,38376E-05
10,8	10184,1	9712,54898	0,42368603	0,000122855
10,9	10034,7	9563,50408	0,423366973	0,000319057
11	9888,9	9418,06122	0,423046082	0,000320891
11,05	9817,3	9346,66327	0,422864549	0,000181533
11,1	9746,7	9276,05102	0,422875551	-1,1002E-05
11,15	9676,4	9206,26531	0,422413468	0,000462083
11,2	9606,7	9137,30408	0,421749683	0,000663786
11,25	9538,2	9069,07143	0,421509473	0,00024021
11,3	9470,5	9001,62041	0,421285766	0,000223707
11,35	9403,5	8934,91633	0,421019885	0,000265881
11,4	9337,2	8868,9449	0,420724665	0,00029522
11,45	9271,6	8803,68163	0,420422111	0,000302554
11,5	9207,6	8739,0898	0,420953873	-0,000531762
11,55	9143,3	8675,24694	0,420543133	0,00041074
11,6	9079,7	8612	0,420225909	0,000317224
11,65	9016,8	8549,42041	0,419938024	0,000287885
11,7	8954,5	8487,50204	0,419595129	0,000342895
11,75	8892,8	8426,17959	0,419255902	0,000339228
11,8	8831,6	8365,46939	0,418815823	0,000440079
11,9	8711,2	8245,92857	0,418043851	0,000771972
12	8593	8128,69388	0,417176529	0,000867322
12,5	8033,6	7574,60408	0,412405339	0,00477119
13	7520,6	7067,93878	0,406713651	0,005691688
13,5	7047,5	6602,03061	0,400251825	0,006461826
14	6609,2	6171,73061	0,393063868	0,007187957
14,5	6201,7	5773,01224	0,385173619	0,007890249
15	5822	5402,58163	0,376845124	0,008328495
16	5135,5	4736,10612	0,358853229	0,017991895

Suite du tableau sur les énergies de gonflement

Pour K :

Distance	<EB> (kJ/mol)	PEB/N(kJ/mol)	Energie de surface en (J/m ²)	Energie de gonflement (J/m ²)
10,57	10673,8	10080,5	0,533076827	
10,6	10627	10033,1	0,533615924	-0,000539097
10,65	10549,9	9954,9	0,534604268	-0,000988344
10,7	10472,6	9877,7	0,534514418	8,98495E-05
10,75	10398,4	9801,4	0,536401257	-0,001886839
10,8	10324	9726,1	0,537209902	-0,000808645
10,85	10250,4	9651,8	0,537838848	-0,000628946
10,9	10177,8	9578,2	0,538737343	-0,000898495
10,95	10105,9	9505,6	0,539366289	-0,000628946
11	10034,9	9433,9	0,539995235	-0,000628946
11,1	9895,2	9292,8	0,541253127	-0,001257892
11,2	9758,1	9155	0,541882074	-0,000628946
11,3	9624,3	9020,1	0,542870418	-0,000988344
11,4	9493,3	8888,3	0,543589213	-0,000718796
11,5	9365,9	8759,2	0,545116654	-0,001527441
11,6	9240	8632,7	0,545655751	-0,000539097
11,7	9116,6	8508,8	0,546104998	-0,000449247
11,8	8995,4	8387,4	0,546284697	-0,000179699
11,9	8876,6	8268,4	0,546464396	-0,000179699
12	8759,9	8151,6	0,546554245	-8,98495E-05
13	6786,8	6197,6	0,529392999	0,017161246

Pour Rb :

Distance	<EB> (kJ/mol)	PEB/N(kJ/mol)	Energie de surface en (J/m ²)	Energie de gonflement (J/m ²)
10,98	10180	9474,5	0,633887917	
11	10152	9445,9	0,634427014	-0,000539097
11,05	10082,4	9375,2	0,635415358	-0,000988344
11,1	10013,5	9305,3	0,636313853	-0,000898495
11,15	9945,4	9236,1	0,637302197	-0,000988344
11,2	9877,5	9167,8	0,637661594	-0,000359398
11,25	9810,8	9100,2	0,63847024	-0,000808645
11,3	9744,8	9033,3	0,639278885	-0,000808645
11,35	9679,5	8967,2	0,63999768	-0,000718796
11,4	9614,8	8901,7	0,640716476	-0,000718796
11,45	9550,7	8836,9	0,641345422	-0,000628946
11,5	9488,2	8772,8	0,642783013	-0,001437591
11,6	9363,1	8646,7	0,643681508	-0,000898495
11,7	9240,4	8522,9	0,644669852	-0,000988344
11,8	9119,8	8401,7	0,645208949	-0,000539097
11,9	9001,5	8282,8	0,645748046	-0,000539097
12	8885,3	8166,2	0,646107443	-0,000359398
12,5	8332,9	7614,3	0,645658196	0,000449247
13	7823,2	7108,7	0,641974368	0,003683828
13,5	7350,4	6642,9	0,635684906	0,006289462
14	6910,1	6212	0,627239057	0,008445849

Suite du tableau sur les énergies de gonflement

Pour Cs :

Distance	<EB> (kJ/mol)	PEB/N(kJ/mol)	Energie de surface en (J/m²)	Energie de gonflement (J/m²)
11,6	9607,2	8671,9	0,840361969	
11,7	9484,6	8548,4	0,841170614	-0,000808645
11,8	9364,1	8427,3	0,841709711	-0,000539097
11,9	9245,7	8308,5	0,842069108	-0,000359398
12	9129,3	8191,9	0,842248807	-0,000179699
12,5	8574,5	7639,9	0,839733023	0,002515785
13	8060,4	7133,7	0,832634916	0,007098107
13,5	7581,7	6667	0,821852981	0,010781935
14	7134,4	6235	0,808106014	0,013746967
15	6321,9	5460,5	0,77396322	0,034142794

Suite du tableau sur les énergies de gonflement

Bibliographie :

Adamson A.W., Gast A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition, Wiley, New York, 1997

Agricola G., *De Natura Fossilium*, 1546

Alba-Simionescu C., Coasne B., Dosseh G., Dudziak G., Gubbins E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M., Effects of confinement on Freezing and Melting, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, R15-R68, 2006

Allen L.C., Electronegativity is the average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms, *Journal of the American Chemical Society*, 111, 9003, 1989

ANDRA, Référentiel Matériaux, Tome 2 : Les matériaux argileux ; Rapport C. RP. AMAT. 01. 060, 2001

ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire): Synthèse de l'avis de l'autorité de sûreté nucléaire sur les recherches relatives à la gestion des déchets de haute activité et à vie longue (HAVL) menées dans le cadre de la loi du 30 Décembre 1991, Février 2006 ; accessiblesur www.asn.gouv.fr

Bailey S.W., Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Minerals*, 28, 73-78, 1980

Bailey S.W. editor, *Review in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, 19, chapter 13, Series Editor: Paul H. Ribbes, Mineralogical Society of America, 1991

Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of pore volume and area distribution in porous substances, Computation of nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 62, 2834-2842, 1951

Barshad I., in “*Clays and clay minerals: proceedings of the 8th National Conference on Clays and Clay Minerals: Norman, Oklahoma, 11-14 October, 1959*”; Swineford A. Ed; Int. Ser. Monographs on Earth, Pergamon Press, London, 1960

Belarbi H., Haouzi A., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Niezette J., Vanderschueren J., Interpretation of orientation polarization in homoionic dry montmorillonite, *Clay Minerals*, 32, 13-20, 1997

Ben Brahim J., Armagan N., Besson G., Tchoubar C., X-ray diffraction studies on the arrangement of water molecules in a smectite. I. Homogeneous two-water layer Na-beidellite, *Journal of Applied Crystallography*, 16, 264-269, 1983

Ben Brahim J., Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une ou deux couches d'eau de la beidellite Na, Thèse de l'Université d'Orléans, 1985

Ben Brahim J., Armagan N., Besson G., Tchoubar C., Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites. Stabilité relative des couches d'eau insérées, *Clay Minerals*, 21, 111-124, 1986

Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C.H., Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation, Part I Cas des montmorillonites calciques, *Clay Minerals*, 21, 9-29, 1986

Berend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L., Masion A., Thomas F., Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2-The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged forms, *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 324-336, 1995

Bérend I., Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991

Bertaut F., The electrostatic energy of ionic networks, *Journal of Physics Radium*, 13, 499-505, 1952

Besson G., Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets, Thèse de l'Université d'Orléans, 1980

Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J., Suquet H., in *Matériaux Argileux : Structure, propriétés et applications*, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990

Beurroies I., Denoyel R., Llewellyn P., Rouquerol J., 2004, A comparison between melting-solidification and capillary condensation hysteresis in mesoporous materials: application to the interpretation of thermoporométrie data, *Thermochimica Acta*, 421, 11-18

Bigorre F., Tessier D., Pedro G., Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations, *Compte rendu Académie des Sciences de la Terre et de la Planète*, 330, 245-250, 2000

Bihannic I., Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite, Thèse de l'Université d'Orléans, 1998

Bihannic I., Michot L.J., Lartigues B.S., Vantelon D., Labille J., Thomas F., Susini J., Salomé M., Fayard B., First Visualisation of Oriented Mesostructures in Clay Gels by Synchrotron-Based X-ray Fluorescence Microscopy, *Langmuir*, 17, 4144-4147, 2001

Brooks C.S., Free energies of immersion for clay minerals in water, ethanol and n-heptane, *Journal of Physical Chemistry*, 64, 532-537, 1960

Bruce P., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, 1995

Brun M., Lallemand A., Quinson J.F., Eyraud C., A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, 21, 59-88, 1977

Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society*, 60, 309-319, 1938

Bruno G., Etude expérimentale des mécanismes de réduction et oxydation du fer d'une argile naturelle. Evolution de ses propriétés physiques et chimiques, Thèse de l'Université de Poitiers, 1993

Cadène A., Rotenberg B., Durand-Vidal S., Badot J.C., Turq P., Dielectric spectroscopy as a probe for dynamic properties of compacted smectites, *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 505-510, 2006

Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des Argiles, Classification et Nomenclature*, 2^e édition, Masson, Paris, 1982

Calvet R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, Thèse de l'Université Paris VI, 1972

Calvet R., Mamy J., *Compte rendu de l'académie des Sciences*, 273D, 1251, 1971;

Carteret C., Etude par spectroscopie dans le proche infra-rouge et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes, Thèse Nancy I, 1999

Cases J. M., Bérend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F., Poirier J.E., Mechanism of Adsorption and desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite 1. The sodium-exchanged form, *Langmuir*, 8, 2730-2739, 1992

Cases J.M., Villiéras F., Michot L., Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse : 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides, *Compte Rendu Académie des Sciences de la Terre et des Planètes*, 331, 2000

Cases J.M., Natural minerals and divided solids : methodology for understanding surface phenomena related to industrial uses and environmental problems, *Compte-Rendu Géoscience*, 334, 585-596, 2002

Chatterjee A., Iwasaki T., Ebina T., Miyamoto A., A DFT study on clay-cation-water interaction in montmorillonite and beidellite, *Computational Materials Science*, 14, 119-124, 1999

Chavez-Paez M., de Pablo L., de Pablo J.J., Monte Carlo simulation of Ca-montmorillonite hydrates, *Journal of Chemical Physics*, 114(24), 10948-10953, 2001

Chavez-Paez M., Van Workum K., de Pablo L., de Pablo J.J., Monte Carlo simulation of Wyoming sodium montmorillonite hydrates, *Journal of Chemical Physics*, 114, 1405-1413, 2001

Chermette H., Lissillour, Une vieille notion toujours d'actualité : l'électronégativité, et sa relation avec le concept de dureté-mollesse des acides et des bases, *L'actualité Chimique*, 59-69, 1985

Chiou C.T., Rutherford D.W., Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays, *Clays and Clay Minerals*, 45(6), 1997

CNE (Commission Nationale d'Évaluation) des recherches sur la gestion des déchets radioactifs, instituée par l'article L 542 du Code de l'Environnement issu de la loi n°91-1381 du 30 Décembre 1991, Rapport global d'évaluation des recherches conduites dans le cadre de la loi du 30 Décembre 1991, Janvier 2006

Conard J., Structure of water and H-bonding on clays studied by Li-7 and H-1 NMR, ACS Symp. Series T, 34, 85-93, 1976

Coulon H., Propriétés physico-chimique de sédiments argileux français: contribution au stockage de déchets radioactifs, Thèse de l'Université de Sciences et Techniques de Lille, 1987

Deer W.A., Howie R.A, Zussman J., Rock forming Minerals, Volume 3, Longmans, New York, 1965

Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H., *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, 1966

Delville A., Modeling the Clay-water interface, *Langmuir*, 7, 547-555, 1991

Delville A., Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water, *Langmuir*, 8, 1796-1805, 1992

Delville A. Structure and Properties of confined liquids: a molecular model of the clay water interface, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 973-9712, 1993

Delville A., Monte Carlo Simulation of Surface hydration: An application to clay wetting, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2033, 1995

Delville A., Letellier M., H NMR Study of the structure and dynamics of water confined between wetting solids, *Magnetic Resonance Imaging*, 14, 7/8, 975-977, 1996

Denoyel R., Beurroies I., Vincent D., Microcalorimetric methods for studying vapour adsorption and wetting of powders, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 483-492, 2002

Devautour S., Abdoulaye A., Giuntini J.C., Henn F., Localization of water molecules and sodium ions in Na-Mordenite, by Thermally Stimulated Current Measurement, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 9297-9301, 2001

Dexter J., *Water and Surfaces*, Progress in surfaces and membrane science, 1978

Douillard J.M., Malandrini H., Récents développements liés à l'enthalpie d'immersion, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris*, t.2, Série II c, 1999

Douillard J.M., Médout-Marère V., *Surface energy and acid-base properties of solids studied by immersion calorimetry*, *Acid-Base Interactions: relevance to adhesion science and technology*, Vol.2, Editor K.L. Mittal, 2000

Douillard J-M., Salles F., Phenomenology of water adsorption at clay surfaces, in “*Clay Surfaces : Fundamentals and Applications*”, F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Eds., Academic Press 2004

Douillard J.M., Salles F., Devautour S., Manteghetti A., M. Henry, Study of the surface energy of Montmorillonites using P.A.C.H.A. formalism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 306(1), 2007

Douillard J.M., Salles F., Henry M., Malandrini H., and Clauss F., Surface energy of Talc and Chlorite: comparison between electronegativity calculation and immersion results, *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(2), 2007

Egloffstein T.A., Ion exchange in geosynthetic clay liners, Geotechnical fabrics report, 15(5), Saint Paul USA, 1997

Everett D.H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Oxford, 1988

Faisandier K., Analyse multi-échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement, Thèse de l'Université d'Orléans, 1997

Fagerlund G., Determination of pore size distribution from freezing-point depression, *Matériaux et Construction*, vol.6, 33, 1973

Faisandier K., Pons C.H., Tchoubar D., Thomas F., Structural and Textural organisation of Na- and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses, *Clays and Clay Minerals*, 1997

Farmer V.C., Russel J.D., Infrared absorption spectrometry in clay studies, in S.W. Bailey, Ed., *Clays and Clay Minerals Proceedings of the fifteenth conference*, Pittsburgh, Pennsylvania, 121-142, Pergamon Press, Oxford, 1967

Ferrage E., Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne, Thèse de l'Université de Grenoble I, 2004

Fletcher N.H., *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge U.P. London, 1970

Franck H., Wen W., Discussion of Faraday Society, 24, 133, 1957

Fripiat J.J., Jelli A., Poncelet G., André J., Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in Montmorillonites and Silicas, *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 1965

- Fripiat J., Cases J., François M., Letellier M., Thermodynamic and Microdynamic Behaviour of water in clay suspensions and gels, *Journal of Colloid and Interface Science*, 89(2), 378-400, 1982
- Fowden L., Barrier R.M., Tinker P.B., editors, *Clays Minerals: Their structure, behaviour and use*; Royal Society- London, 1984
- Gailhanou H., Détermination expérimentales des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures deminéraux argileux, Thèse de l'Université Aix-Marseille III, 2005
- Gerschel A., *Liaisons intermoléculaires*, Interditions et CNRS Editions, 1995
- Giese R.F., Van Oss C.J., In *Surfactant science series*, 105, Marcel Dekker, 2002
- Glaeser R., Mering J., Domaines d'hydratation homogène des smectites, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Série D*, Paris, 267, 463-466, 1968
- Goujon, Etat de surface de la calcite en solution aqueuse. Valeur de l'énergie interfaciale, Influence d'additifs, Thèse de l'Université de Marseille, 1975
- Guggenheim S., Martin R.T., Definition of Clay and Clay Mineral : Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255-256, 1995
- Giuntini J.C., Mouton V., Zanchetta J.V., Douillard J.M., Niezette J., Vanderschueren J., A simple general relationship between the dielectric losses measured on divided solids and adsorption thermodynamic, *Langmuir*, 13(5), 1016-1019, 1997
- Gorb L., Gu J., Leszczynska D., Leszczynski J., The interaction of nitrobenzene with the hydrate basal surface of montmorillonite: an ab initio study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(21), 5007-5012, 2000
- Habert B., Réactivité du fer dans les gels et les smectites, Thèse de l'Université Paris VI, 2001
- Hay J.N., Laity P.R., Observations of water migration during thermoporometry studies of cellulose films, *Polymer*, 41, 6171-6180, 2000
- Hall P.L., Astill, Adsorption of water by homoionic exchange forms of Wyoming montmorillonite (Swy-1), *Clays and Clay Minerals*, 37 (4), 355-363, 1989.
- Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C., Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal exchanged montmorillonites: experimental results and model, *Applied Clay Science*, 27, 67-74, 2004
- Haouzi A., Salles F., Henry M., Douillard J.M., Thermodynamics Analysis of the immersion of a Smectite substituted with Na or Ca: heat effect due to the cation, *Journal of Colloid and Interface Science*, sous presse

Harkins W.D., Jura G., Surfaces of solids: XII. An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid, *Journal of American Chemical Society*, 66, 1362-1366, 1944

Harkins W.D., Jura G., Surfaces of solids: XIII. A vapour adsorption method for the determination of the area of solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid, *Journal of American Chemical Society*, 66, 1366-1373, 1944

Hecht A.M., Dupont M., Ducros P., Etude des phénomènes de transport de l'eau adsorbée dans certains minéraux argileux par la résonance magnétique nucléaire, *Bulletin de la Société Française de la Minéralogie et de Cristallographie*, 89(1), 68, 1966

Henry M., Non empirical quantification of molecular interactions in supramolecular assemblies, *ChemPhysChem*, 3, 561-569, 2002a

Henry M., Thermodynamics of Hydrogen Bond patterns in supramolecular assemblies of water molecules, *ChemPhysChem*, 3, 607-616, 2002b

Hensen E.J.M., Smit B., Why Clays swell, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12664-12667, 2002

Hendricks S.B., Nelson R.A., Alexander L.T., Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite saturated with various cations, *Journal of American Chemical Society*, 62, 1940

Hofman, Endell, Wilm, Crystalline swelling of montmorillonite, *Nature*, 173, 255, 1954

Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., *Chimie Inorganique*, De Boeck Université, 1998

Humbert B., Développements expérimentaux et théoriques en spectroscopie infra-rouge et Raman. Applications à l'étude de silices divisées, thèse Nancy I, 1991

Humbert B., Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and Raman experiments, *Journal of Non-crystalline Solids*, 191 (1,2); 29-57, 1995

Israelachvili J., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 1992

Jullien M., Raynal J., Kohler E., Bildstein O., Physicochemical reactivity in clay rich materials: tools for safety assessment, *Oil and Gas Science and Technology*, 60(1), 107-120, 2005

Jonscher A.K., *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983

Jullien M., Les smectites, vecteur de la réactivité physico-chimique dans les systèmes de confinement argileux multi-barrières, Mémoire de Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Nancy, 2006

Kaufman, J., Experimental identification of damage mechanism in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack, Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999

Kehres A., Isothermes de déshydratation des Argiles : énergies d'hydratation - Diagramme de pores - Surfaces internes et externes, Thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), 1983

Keren R., Shainberg I., Water vapour isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems. I: Homoionic clay, *Clay and Clays Minerals*, 23, 193-200, 1975

Laird D.A., Shang C., Thompson M.L., Hysteresis in crystalline swelling of smectites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 240-245, 1995

Laird D.A., Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals*, 44(4), 553-559, 1996

Langmuir I., The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, proteins crystals and coacervates, *Journal of Chemical Physics*, 6, 873-896, 1938

Larray J., Recherche d'une méthode de dosage quantitative des Kaolinites et des Illites par diffraction X, Thèse de l'Université Paris VI, 1981

Léger C.L., Etude expérimentale des solides octaédriques ternaires dans les smectites, Thèse de l'Université de Poitiers, 1997

Low P., Physical Chemistry of clay water interaction, *Advances in Agronomy (USA)*, 13, 269-327, 1961

Mackenzie R.C., *De Natura Lutorum*, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Minerals, Pergamon Press, 11-28, 1963

Madsen F.T., Mitchell J.K., *Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination*, in *Mitteilungen des Institutes for Grundbau und Boden mechanic* 135, ETH, Zurich, Suisse, 1989

Mamy J., Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d'eau, *Annales Agronomiques*, 19, 1968

- Mann J.B., Meek T.L. Allen L.C., Configuration energies of the main group elements, *Journal of American Chemical Society*, 122, 2780-2783, 2000
- Mann J.B., Meek T.L., Knight E.T., Capitani J.F., Allen L.C., Configuration energies of the main group elements, *Journal of American Chemical Society*, 122, 5132-5137, 2000
- Marry V., Modélisation microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite, Thèse de l'Université Paris VI, 2002
- Marry V., Turq P., Cartailier T., Levesque D., Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite, *Journal of Chemical Physics*, 117(7), 2002
- Mauduyt , Bull. Soc. Geol. France, série 2, 4, 168, 1847
- Médout-Marère V., H. Belarbi, A. Haouzi, J.C. Giuntini, J.M. Douillard, J.V. Zanchetta, J. Vanderschueren, Analysis of Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) measured on exchanged clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 223(1), 2000
- Médout-Marère V., Une analyse thermodynamique et spectroscopique de l'énergie de surface des solides divisés, Thèse de l'Université Montpellier II, 1999
- Médout-Marère V., Belarbi H., Thomas P., Morato F., Giuntini J.C., Douillard J.M., Thermodynamic Analysis of the Immersion of a swelling clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 139-148, 1998
- Mering J., Gonflement, dispersion et hydratation des argiles, *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 13, 115-123, 1962
- Michot L., Villières F., François M., Bihannic I., Pelletier M., Water organisation at the solid-aqueous solution interface, *Compte rendu Géoscience*, 334, 611-631, 2002
- Michot L.J. and Villières F., Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Naponites. The role of layer charge, *Clay Minerals*, 37, 39-57, 2002
- Montes-Hernandez G., Etude expérimentale de la sorption de l'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2002.
- Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A., Adsorption of water vapour by montmorillonite I. Heat of desorption and application of BET theory, *Journal of the American Chemical society*, 74(6),1367, 1952
- Moore D.M., Comment on : Definition of Clay and Clay Mineral : Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*, 44(5), 710-712, 1996
- Motellier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P., Page J., Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an

argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation, *Applied Geochemistry*, 18, 1517-1530, 2003

Nalewajski R.F., The hardness based molecular charge sensitivities, *Structure and Bonding*, 80, 115-186, 1993

Nalewajski R.F., A study of electronegativity equalization, *Journal of Physical Chemistry*, 89, 2831-2837, 1985

Newman A.C.D., *Chemistry of clays and clay minerals*, Mineralogy Society, London, 1987

Norrish K., The swelling of montmorillonite, *Discussion of Faraday Society*, 18, 1954

Novich B.E., Ring T.A., *Clays and Clay Minerals*, 32, 400, 1984

Pacula A., Bielanska E., Gawel A., Bahranowski K., Serwicka E.M., Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pre-treatment, *Applied Clay Science*, 32(1-2), 64-71, 2006

Parr R.G., Yang W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1994

Parr R.G., Pearson R.G., Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of American Chemical Society*, 105, 7512-7516, 1983

Park S.H., Sposito G., Monte Carlo simulation of total radial distribution functions for interlayer water in Li-, Na- and K- Montmorillonite hydrates, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4642, 2000

Partika S., Rouquerol F., Rouquerol J., Calorimetric determination of surface areas: possibilities of a modified Harkins and Jura procedure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 68, 21-31, 1979

Pauling L., The nature of the chemical bond, *Journal of American Chemical Society*, 54, 3570, 1932

Pelletier M., Application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2 :1, Thèse de l'Université de Nancy, 1999

Pearson R.G., Maximum chemical and physical hardness, *Journal of Chemical Education*, 76(2), 1999

Pearson R.G., Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic Chemistry*, 1988, 27, 734-740, 1988

Perronnet M., Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique : Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux, Octobre 2004, Thèse de l'INPL

- Pezerat H., Mering J., Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites, *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 265, 369-373, 1967
- Pitteloud C., Powell D.H., Soper A.K., Benmore C.J., The structure of interlayer water in Wyoming montmorillonite studied by neutron diffraction with isotopic substitution, *Physica B*, 276-278, 236-237, 2000
- Pons C.H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-Smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron, Thèse de l'Université d'Orléans, 1980.
- Prost R., Etude de l'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau, Thèse de l'Université de Paris VI, 1975
- Pons C.H., Rousseaux F., Tchoubar D., Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites I Etude du système eau-montmorillonite Na en fonction de la température, *Clay Minerals*, 16, 23-43, 1981
- Quinson J.F., Escoubes M., Blanc R., Profil énergétique de l'adsorption d'eau à 25°C sur montmorillonites homoioniques (K^+ , Na^+ , H^+ , Ca^{2+}), *Bulletin Du Groupe Français des Argiles*, t. XXIV, 49-67, 1972
- Raynal J., Imbert C., Jullien M., Marteau M., Corrélation entre l'état microscopique des argiles et leurs propriétés macroscopiques : effet d'un traitement thermique, Note Technique CEA, SESD 99-52, 1999
- Raynal J., Imbert C., Jullien M., Effect of a thermal treatment on macroscopic hydro-mechanical properties of two smectites related to mineralogical microstructural transformation, Journée scientifique ANDRA, 1999
- Raynal J., Jullien M., Experimental and Macroscopic evidence of the anomalous state of the water in a clay system, *Clay Science*, 2005
- Rinnert E., Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infra-rouge : applications aux systèmes saponite et bentonite, thèse de l'Université Nancy 1, 2004
- Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, in *Techniques de l'Ingénieur*, dossier P1050, 2003
- Sanderson R.T., *Science*, 114, 670, 1951
- Salles F., Douillard J.M., Henry M., Determination of the surface energy of kaolinite and serpentine using P.A.C.H.A formalism- Comparison with immersion experiments, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2), 2006
- Salles F., Etude des propriétés structurales et des énergies de surface de composés lamellaires naturels, Rapport de D.E.A Université des Sciences de Montpellier, 2003

- Sato T., Watanabe T., Otsuka R., Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites, *Clays and Clay Minerals*, 40, 103-113, 1992
- Saiyouri N., Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées, Thèse de l'Ecole Centrale de Paris, 1996
- Sauzéat E., Guillaume D., Neaman A., Dubessy J., François M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruck R., Barrès O., Yvon J., Villieras F., Cathelineau M., Caractérisation fine de l'argile brute MX-80: caractérisation minéralogique, cristallochimique et texturale de l'argile MX-80, rapport ANDRA, 2001
- Setzer M.J., Action of frost and deicing chemicals-basic phenomena and testing, Rilem Proceedings 30, *Freeze thaw durability and concrete*, edited by J. Marchand, M. Pigeon and M.J. Setzer, 1997
- Shankar S., Parr R.G., Electronegativity and hardness as coordinates in structure stability diagrams, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 82(2), 264-266, 1985
- Skipper N.T., Chou Chang F.R., Sposito G., Monte Carlo Simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals, *Clays and clay Minerals*, 43, 3, 285-303, 1995
- Suquet H., 1978, Propriétés de gonflement et structure de la saponite, Comparaison avec la vermiculite, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 1978
- Tardy Y., Duplay J., Lassin A., Energies d'hydratation et stabilité thermodynamique des minéraux argileux. I. Cas d'une argile fictive moyenne, *Compte Rendu Académie des Sciences de la Terre et des Planètes*, 332, 251-257, 2001
- Tessier D., Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, Thèse de l'Université de Paris VII, 1984
- Tessier D., Lajudie A., Petit J.C., Relation between the macroscopic behaviour of clays and their microstructural properties, *Applied Geochemistry Suppl. Issue N°1*, 151-161, 1992
- Touillaux R., Salvador P., Vanderme C., Fripiat J.J., Study of water layers adsorbed on Na- and Ca-Montmorillonite by pulsed nuclear magnetic resonance technique, *Israel Journal of Chemistry*, 6(3), 1968
- Touret O., Structure des argiles hydratées : Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites, Thèse de l'Université Louis Pasteur Strasbourg, 1988
- Touret O., Pons C.H., Tessier D., Tardy Y., Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau, *Clay Minerals*, 25, 217-233, 1990
- Turki F., Hydratation des matériaux argileux gonflants, Thèse de l'Université Louis Pasteur , 1987

- Tsipurski S., Drits V.A., The distribution of octahedral cations in the 2/1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction, *Clay Minerals*, 19, 177-193, 1984
- Van Damme H., Physique et Mécanique des boues et des glaises, Rapport DGA n°90/851, 1994
- Van Damme H., Scale invariance and hydric behaviour of soils and clays, *Compte rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, t.320, série Ila, 665-681, 1995
- Van Damme H., L'eau et sa représentation in *Mécanique des Sols non saturés*, O. Coussy et J.M. Fleureau (eds), Hermès Science Publication, Lavoisier, 2002.
- Vanderschueren J., Gasiot J, Field-induced stimulated currents in *Thermally stimulated relaxation in solids*, Berlin: Springer, 1979
- Van Olphen H., *An introduction to clay colloid chemistry*, second edition, John Wiley and Son, New York, 1977
- Vantelon D., Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites: répercussions sur les propriétés colloïdales, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001
- Velde B., *Introduction to clay minerals*; Chapman and Hall, 1992
- Villiéras F., Michot L.J., Bardot F., Chamerois M., Eypert-Blaison C., François M., Gérard G., Cases J.M., Surface Heterogeneity of minerals, *Compte Rendu Geoscience*, 334, 597-609, 2002
- Yan L., Roth C.B., P.F. Low, Changes in the Si-O Vibrations of Smectite Layers Accompanying the Sorption of Interlayer Water, *Langmuir*, 12, 4421-4429, 1996