HAL
open science

Etude cristallochimique de solutions solides de minéraux argileux. Impact de la déshydratation des smectites sur les surpressions dans les bassins sédimentaires.

Clémentine Meiller

▶ **To cite this version:**

Clémentine Meiller. Etude cristallochimique de solutions solides de minéraux argileux. Impact de la déshydratation des smectites sur les surpressions dans les bassins sédimentaires.. Minéralogie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00863843v1

HAL Id: tel-00863843

https://theses.hal.science/tel-00863843v1

Submitted on 19 Sep 2013 (v1), last revised 17 Dec 2013 (v2)

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 PIERRE ET MARIE CURIE

École doctorale : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Mlle Clémentine MEILLER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE SOLUTIONS SOLIDES DE MINÉRAUX ARGILEUX. IMPACT DE LA DÉSHYDRATATION DES SMECTITES SUR LES SURPRESSIONS DANS LES BASSINS SÉDIMENTAIRES.

Soutenue le 17 avril 2013

devant le jury composé de :

M. Philippe VIEILLARD	Rapporteur	Université de Poitiers
M. Frédéric VILLIÉRAS	Rapporteur	Université de Lorraine
M. Benoît DUBACQ	Examinateur	Université Paris VI
M. Pierpaolo ZUDDAS	Examinateur	Université Paris VI
M. Gilles WALLEZ	Directeur de thèse	Chimie ParisTech
M. Eric KOHLER	Promoteur	IFP-Énergies Nouvelles
M. Teddy PARRA	Promoteur	IFP-Énergies Nouvelles
Mme Claire FIALIPS	Encadrante	Total S.A.

Résumé

L'augmentation de la demande énergétique incite les compagnies pétrolières à prospecter dans des zones où les conditions de forage et d'exploitation du gisement sont de plus en plus difficiles, comme les réservoirs profondément enfouis. Ces réservoirs sont localisés à des profondeurs de l'ordre de 5000 m et peuvent présenter des régimes de pressions anormaux. Ces surpressions sont classiquement expliquées par différents mécanismes comme la compaction mécanique, la pression hydrothermale, la génération d'hydrocarbures, la cimentation de l'espace poreux et la libération d'eau par réaction minérale. C'est à la contribution de ce dernier phénomène que nous nous sommes intéressés et en particulier à la réaction de déshydratation des smectites.

Les smectites sont des phyllosilicates et présentent la particularité de pouvoir insérer des molécules d'eau dans leur structure, entraînant de fortes variations de volumes. Elles présentent également une grande variabilité chimique : les feuillets, chargés négativement, sont sujets à de nombreuses substitutions cationiques et le cation compensateur situé en site interfoliaire peut être de nature très variée, généralement un alcalin ou un alcalino-terreux.

Dans une première partie expérimentale, nous avons calculé les paramètres cristallochimiques de smectites dioctaédriques alumino-magnésiennes sodiques ou calciques dans une large gamme de compositions chimiques par analyse Rietveld à partir de diffractogrammes de rayons X (DRX) pour différents états d'hydratation. La structure chimique a été déterminée par microscopie électronique à balayage munie d'un spectromètre à dispersion d'énergie (MEB-EDS). Les paramètres de Margules de chaque solution solide ont été déterminés par régression multilinéaire pour un modèle non idéal asymétrique. Il apparaît que l'hydratation est le phénomène principal faisant varier le volume molaire des smectites (environ 50vol% pour un passage d'un état 3W à 0W) mais que la composition chimique a un impact également (environ 5vol%), que ce soit la variation de composition du feuillet ou de l'interfoliaire.

Dans une seconde partie de modélisation, nous avons combiné les résultats de thermodynamique avec des données de modélisation de bassin afin d'estimer la contribution de la déshydratation des smectites sur la génération de surpression dans les bassins sédimentaires, en prenant un exemple dans le delta du Niger. Dans ce cas de bassins ayant un fort taux de sédimentation et d'épaisses couches argileuses, les simulations indiquent que les surpressions générées par la déshydratation des smectites sont de l'ordre de 40% de la surpression totale observée dans les puits.

Abstract

Since the energetic demand is increasing, the oil companies have to prospect in more and more hostile drilling conditions, such as in deep buried reservoirs. These reservoirs are located at almost 5000 m depth and can present overpressures. Several mechanisms have been put in evidence to explain the generation of overpressure, such as mechanical compaction, hydrothermal pressuring, hydrocarbon generation, cementation of porous space and water released from mineral reaction. This PhD thesis focuses on the contribution of the reaction of smectite dehydration.

Smectites are clay minerals belonging to the phyllosilicates swelling family. Their particularity is to incorporate water in their structure, leading to huge volume variations. They present a wide chemical variability: cationic substitutions impart a net negative charge to the 2:1 layer, which is compensated by different interlayer cations, such as Na^+ or Ca^{2+}.

In the first part of the thesis, we calculated cell parameters of dioctahedral smectites in the systems SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-H_2O and SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-H_2O, in a wide range of chemical compositions by Rietveld analysis from X-ray diffraction patterns (XRD), for different hydration states. Chemical formulae have been determined by scanning electronic microscopy with an energy dispersive probe (SEM-EDS). Margules parameters of each solid solution have been determined for a non ideal asymetric model. It appears that hydration is the main factor influencing molar volume variations (about 50vol% for a 3W to 0W transition and about 35vol% for a 2W to 0W transition) but chemical composition has an effect too (about 5vol%).

In a second part, we combined results from the thermodynamic study with data extracted from basin modelling, in order to estimate the contribution of smectite dehydration on overpressure generation in sedimentary basins. The case studied is from Niger Delta, where we can find high sedimentary rates, thick shale layers and overpressures due to undercompaction. Simulations showed that the overpressure generated by smectite dehydration are about 40% of the total overpressure observed in the well at present day.

Remerciements

Après 3 ans... Contrairement à Verlaine je ne trouve pas que "Rien n'a changé", au contraire ! Et c'est peut-être pour ça aussi que j'ai tant de mal à écrire ces remerciements, qui clôtureront vraiment la période "thèse" de ma vie. Pendant ces trois ans, j'ai rencontré beaucoup de gens à qui je dois énormément, j'espère être à la hauteur maintenant qu'il est temps de les remercier.

Je vais tout d'abord remercier Messieurs Benoît Dubacq, Philippe Vieillard, Frédéric Villiéras et Pierpaolo Zuddas d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci pour les conseils que vous m'avez prodigués et le temps que vous avez consacré pour juger mon travail, ce fut un grand honneur de vous compter parmi mon jury.

Ma thèse s'est déroulée entre trois lieux : au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, à IFP-Energies Nouvelles et à Total. Je vais essayer d'ordonner mes remerciements en fonction de ces différents lieux.

Au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, je voulais remercier deux de mes anciens professeurs. Tout d'abord, mon directeur de thèse Gilles Wallez : merci pour ta patience, ton écoute, ta disponibilité et ton ouverture d'esprit. Merci d'avoir accepté de participer à cette folle aventure sur les argiles qui n'étaient pas forcément ton domaine de prédilection mais je sais que maintenant tu ne peux plus t'en passer ! Je remercie également Damien Brégiroux, grâce à qui tout à commencé : c'est toi qui m'avais transmis l'offre de stage de Géochimie. Merci également pour ton aide en analyse thermique et en BET.

Chez Total je voulais remercier Stephane Raillard, Tristan Rossi et François Daugas de m'avoir intégrée au sein du projet DBR. Merci à mes différents interlocuteurs, dans l'ordre chronologique : Fernanda de Mesquita Veloso, Olivier Chailan, Claudine Boehm et Claire Fialips. Merci à vous pour vos conseils scientifiques et pour votre aide administrative pour tout gérer à distance !

C'est à IFP-Energies Nouvelles que j'ai passé largement le plus de temps. Depuis mon stage de fin d'études jusqu'à ma soutenance, j'ai croisé beaucoup de gens.
Merci à Rémi Eschard, Olga Vizika, Jean-Marc Lombard et Frank Haeseler de m'avoir acceptée au sein de leurs laboratoires. Merci à Jean-Luc Rudkiewicz, chef du projet DBR côté IFP-EN.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel du département de Géochimie pour l'ambiance agréable qu'ils ont su mettre !

Comment ne pas parler de mes deux encadrants Eric Kohler et Teddy Parra ! Je sais que vous avez eu du mal à trouver quelqu'un pour réaliser le stage que vous proposiez, j'imagine ne pas trop vous avoir déçus sinon vous ne vous seriez pas tant battus pour obtenir une bourse de thèse ! Merci donc à vous de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet. Merci pour votre aide quelle qu'elle soit tout au long de ces 4 ans. Je remercie tout particulièrement Eric pour les derniers mois de ma thèse, pas toujours faciles pour toi ni pour moi : tu as tout de même su me rassurer, me redonner confiance en moi et me soutenir malgré tout ce que tu avais à faire à côté.

Merci à Xavier Guichet pour ta présence, ton aide et ton soutien également sur les derniers mois, pour nos longues discussions entre géologue et chimiste !

Merci à Pierre Bachaud, mon conseiller sur Matlab et pour la préparation de ma soutenance , merci pour le temps que tu m'as accordé !

Côté technique, je remercie Mich et Mich-Mich (Michel Chardin et Michel Masson) pour leur aide. Merci en particulier à Michel C. pour son aptitude à savoir tout faire et à résoudre tous les soucis éventuels quels qu'ils soient !! Merci aussi à Raymond Berthou le bricoleur, ton départ à la retraite nous a fait un grand vide !!

Au cours de ma thèse j'ai passé quelques temps à Solaize aussi et j'ai été très bien accueillie par l'équipe Physique et Analyses et en particulier par Anne-Sophie Gay, Florent Moreau et Véronique Lefèbvre. Merci à tous les trois de m'avoir aidée à apprivoiser cette grosse bête qu'est le MET !

Faire une thèse sans côtoyer d'autres compagnons de galère doit être vraiment très difficile. C'est pourquoi je voudrais remercier très fort mes amis thésards ou ex-thésards. Tout d'abord la première génération : Franck Bourdelle, mon frère spirituel, merci pour ton soutien et ta confiance, et Christèle Vacquand-Valin, ma Pote (avec un grand "P" !), ma "co-bureaute" du mini bureau des mini thésardes, devenue ma co-pupitre, merci pour ta gentillesse, tes conseils... Tu verras un jour notre duo de choc aura du succès ! Puis mes contemporains, les thésards de pétrophysique (oui on avait fait la fusion avant l'heure !) : Valentin Guillon, Clément Varloteaux et Van Hung Nguyen, merci pour les bons moments de détente passés et à venir j'espère ! Merci à Gaëlle Grundman, ma deuxième "co-bureaute", toujours de bonne humeur malgré les difficultés, comme dit le sage Baloo "il en faut peu pour être heureux !" et Rezki Oughanem, le séries-addict. Merci à Louis Zinsmeister pour sa capacité à toujours être là pour rigoler mais aussi quand on en a vraiment besoin. Merci à Thomas Millan pour tous ces moments passés à discuter, à rigoler, à se remémorer le temps de l'école, à refaire le monde, merci pour ton soutien. Vient enfin la nouvelle génération de

thésardes : Laura Créon-Bocquet et ma "petite soeur" Josiane Fouh-Mbindi, merci les filles pour la "girly-touch" apportée à ce monde de brutes et pour nos éclats de rire ! Vous verrez votre jour viendra !!

Après les collègues-amis, il est temps de remercier les membres de ma famille ou assimilés, présents depuis toujours ou presque ! Merci à Séverine Rose, ma co, ma confidente, mon amie, merci d'être toujours là, toujours à l'écoute, merci pour tout ! Bon courage pour ta fin ! Je remercie également mes parents et ma sœur Juliette pour leur soutien sans faille et leur confiance depuis toujours. Merci également à mes grands-parents, avec une pensée particulière à mon grand-père Francis, chimiste, peut-être pas totalement étranger à mon choix de filière ! Et finalement, last but not least, merci à toi Baptiste Auffray pour ta grande patience, ton courage à me supporter, ta gentillesse, et j'en passe, la liste est longue ! Merci d'avoir supporté mes derniers mois de thèse pratiquement 24h/24 avec moi, j'espère que cet avant-goût ne t'aura pas fait trop peur pour ta fin de thèse à toi et que je serai à la hauteur pour faire aussi bien que toi !

Ouf, c'est fini ! J'espère n'avoir oublié personne. C'est non sans émotion que j'écris ces derniers mots, les derniers de ma thèse. Une fois encore, merci à vous tous, et au lecteur, déjà bien courageux d'avoir lu ces trois longues pages !

Table des matières

Résumé 1

Abstract 3

Index des tableaux 21

Introduction 25

Chapitre 1 : Rappels sur les phyllosilicates 31

I. Structure et compositions chimiques des smectites 31

I.1. Structure 31

I.2. Compositions chimiques 33

II. Étude bibliographique : la propriété d'hydratation des smectites 35

II.1. Mécanisme de gonflement et phénomène d'hystérèse 36

II.1.1. Une hydratation par paliers 36

II.1.2. Hystérèse 38

II.1.3. Mécanisme de gonflement 39

II.2. Influence des différents paramètres sur l'hydratation des smectites 40

II.2.1. Nature et charge du cation interfoliaire 40

II.2.2. Salinité de l'eau et température 42

II.2.3. Pression 43

II.2.4. Densité et la localisation des charges des feuillets 44

II.3. Densité de l'eau dans l'espace interfoliaire 46

Conclusion 48

Chapitre 2 : Méthodologie/ Matériels et méthodes . 51

I. Synthèses 52

I.1. Gamme de compositions chimiques 52

I.2. État de l'art des synthèses de smectites 53
I.2.1. Synthèses hydrothermales..... 53
I.2.1.1. Produits de départ 53
I.2.1.2. Conditions hydrothermales..... 54
I.2.1.3. Influence des paramètres de synthèse..... 56
I.2.1.4. Avantages et inconvénients..... 57
I.2.2. Autres types de synthèses 57
I.2.2.1. Synthèses à basses température et pression..... 57
I.2.2.2. Synthèses à très hautes température et pression 58
I.2.2.3. Synthèses par transformation de matériaux synthétiques ou naturels 59
I.3. Choix de la méthode et description du protocole..... 59
I.3.1 Synthèse du gel 59
I.3.2. Cristallisation..... 60
I.3.3. Échanges cationiques 61
I.4. Synthèses des illites..... 62
En résumé sur la synthèse et l'illitisation des smectites 64
II. Caractérisation chimique par MEB-EDS..... 65
II.1. Appareillage et protocole..... 65
II.1.1. Appareillage 65
II.1.1.1 MEB..... 65
II.1.1.2. MET 65
II.1.2. Protocoles 66
II.1.2.1 MEB..... 66
II.1.2.2. MET 66
II.2. Validation de la méthode..... 66
II.3. Précision de la mesure..... 69
En résumé sur la caractérisation chimique par MEB-EDS..... 70
III. DRX – Méthode de Rietveld 70
III.1. Appareillage et protocoles..... 70
III.1.1 Appareillage 70
III.1.2. Les différentes configurations et les conditions d'analyse..... 71

III.1.3. Mode de préparation des échantillons en fonction des différents états d'hydratation 73

En résumé sur la DRX et de l'hydratation des smectites 76

III.2. Étude bibliographique : cristallographie des illites et des smectites 76

III.3. Méthodes de calculs des paramètres de maille 80

III.3.1. Méthode inverse 81

III.3.2. Méthode de Rietveld 81

III.4. Validation statistique de la méthode et calcul d'erreur 82

III.4.1. Fidélité de la méthode 83

III.4.2. Justesse de la méthode 84

III.4.3. Erreur sur le calcul 84

En résumé sur la cristallographie des smectites 85

IV. Analyse thermique 86

IV.1. L'analyse thermique pour les smectites 86

IV.2. Appareillage 86

IV.3. Méthodologie 87

En résumé sur l'analyse thermique 89

Conclusion 90

Chapitre 3 : Détermination des paramètres thermodynamiques 93

I. Rappels de thermodynamique sur les solutions solides 93

I.1. Définition 93

I.2. Les solutions solides par substitution 94

I.3. Les pôles purs 95

I.4. Les diagrammes de phases 97

En résumé sur les solutions solides 97

II. Étude bibliographique : modèles existants et leurs limites 98

II.1. Ransom et Helgeson 98

II.2. Parra *et al.* 2002 100
II.3. Vidal et Dubacq 2009 102
II.4. Dubacq *et al.* 2010 103
III. Hypothèses 104
IV. Mise en place de notre modèle 105
IV.1. Équation du modèle 105
IV.2. Calcul des paramètres d'excès 106
Conclusion 106
Chapitre 4 : Résultats expérimentaux 111
I. Les smectites sodiques 113
I.1. Caractérisation chimique 113
I.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques 115
I.2.1. État 0W 115
I.2.2. État 2W 118
I.2.3. État 3W 120
I.2.4. Adéquation du modèle 122
I.3. Calcul pour le degré d'hydratation manquant : 1W 123
En résumé sur les Na-smectites 124
II. Les smectites calciques 125
II.1. Caractérisation chimique 125
II.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques 127
II.2.1. État 0W 127
II.2.2. État 3W 129
II.2.3. Adéquation du modèle 131
II.3. Calcul pour les degrés d'hydratation manquants 132
II.3.1. État 1W 132
II.3.2. État 2W 132

En résumé sur les Ca-smectites 134
III. Les illites 135
III.1. Caractérisation chimique 135
III.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques.....136
III.2.1. Établissement du modèle 136
III.2.2. Adéquation du modèle 137
En résumé sur les illites 138
IV. Mesure de la quantité d'eau interfoliaire 139
Conclusions 141
Chapitre 5 : Discussion et interprétations des résultats expérimentaux 145
I. Étude des variations des paramètres de maille.....146
I.1. Variations des paramètres de maille 146
I.2. Fiabilité de la détermination des paramètres de maille.....149
I.2.1. Les paramètres a, b et β 149
I.2.2. Le paramètre c 151
II. Étude des variations des volumes molaires 153
II.1. En fonction de l'état d'hydratation.....153
II.1.1. Entre un état 3W et un état 0W 153
II.1.2. Entre un état 2W et un état 0W 154
II.2. En fonction de la nature du cation interfoliaire.....156
II.3. Comparaisons avec des données de la littérature.....158
II.3.1. Les smectites 158
II.3.2. Les illites 159
II.3.3. Les paramètres de Margules 161
III. Hydratation hétérogène Ca-SWy2 en présence de $CaCl_2$ 163
IV. Quantité d'eau interfoliaire.....167

Conclusion 168

Chapitre 6 : Application au cas des bassins sédimentaires 173

I. Les surpressions dans les bassins sédimentaires.....173

I.1. Les surpressions 173

I.1.1. Les régimes de pression dans les bassins 173

I.1.2. L'origine des surpressions 174

I.2. Estimation des surpressions liées aux réactions minérales 175

I.2.1. Étude bibliographique : contribution de l'illitisation et de la déshydratation des smectites 175

I.2.2. La méthodologie suivie : couplage de données thermodynamiques et modélisation de bassin 176

I.2.2.1. La modélisation de bassin 176

I.2.2.2. Couplage de thermodynamique et de modélisation de bassin 177

II. Article : La déshydratation des smectites dans les bassins sédimentaires compactants : une source additionnelle de surpressions 179

Résumé..... 179

Conclusion 210

Conclusion générale et perspectives 215

Références bibliographiques 223

Annexe 1 : Rappels de cristallographie générale ..243

1.1. La maille cristalline 243

1.2. Les indices de Miller 247

Annexe 2 : Formalisme matriciel.....249

Annexe 3 : Données par échantillon.....251

3.1. Na-smectites.....252

3.2. Ca-smectites 271
3.3. K-illites 289

Index des figures

Figure 1 : Agencement des tétraèdres (Ferrage (2004)) 31
Figure 2 : Agencement des octaèdres (Ferrage (2004)) 31
Figure 3 : Feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b) (Ferrage, 2004) 32
Figure 4 : Feuillet 1:1 (a) - Feuillet 2:1 (b) - Feuillet 2:1 + couche octaédrique (c) (Ferrage, 2004) 33
Figure 5 : Présentation des principaux états d'hydratation (d'après Ferrage (2004)) 36
Figure 6 : Distance basale en fonction de l'humidité relative pour une Na-montmorillonite (d'après Sato et al. (1992)) 37
Figure 7 : Exemple d'hétérogénéité structurale pouvant amener à des hétérogénéités d'hydratation (cas d'une smectite à charge tétraédrique), d'après Ferrage 2004 38
Figure 8 : Isotherme d'adsorption-désorption pour Na-smectite (Likos (2004)) 39
Figure 9 : Températures de déshydratation déterminées par ATD pour différentes pressions pour une Na-montmorillonite (Koster van Groos et Guggenheim (1984)) 44
Figure 10 : Diffractogrammes de neutrons : a) smectite sèche, b) eau lourde pure, c) et d) respectivement des smectites hydratées avec 107 mg/g de D_2O et 533 mg/g, d'après Hawkins et Egelstaff (1980) 47
Figure 11 : Courbe de la densité ρ en fonction de la teneur en eau w (Raynal et Jullien (2006)) 47
Figure 12 : Méthodologie suivie au cours de la thèse 51
Figure 13 : Gamme de compositions chimiques des smectites étudiées 53
Figure 14 : Autoclave 60
Figure 15 : Comparaison des résultats de microsonde et de MEB-EDS par poids d'oxydes pour les 5 minéraux commerciaux 67
Figure 16: Diffractogramme d'une smectite recouverte d'un film de Kapton 71
Figure 17 : Distance basale d_{001} en fonction de la salinité 73
Figure 18 : a) Distance basale d'une Na-smectite en fonction de la concentration en NaCl ; b) Distance basale d'une Ca-smectite en fonction de la concentration en $CaCl_2$ 74
Figure 19 : Mesure de la perte d'eau liée à la déshydratation des smectites 88
Figure 20 : Trajet thermique suivi en ATG 89
Figure 21 : Diagramme de phases 97
Figure 22 : Récapitulatif des solutions solides étudiées et pôles purs choisis 98
Figure 23 : Récapitulatif des solutions solides étudiées (Parra et al., 2002) 100

Figure 24 : Variations de volumes molaires pour les K-illites dans le système KMASH (Parra et al. 2002) 101
Figure 25 : Résumé des solutions solides étudiées (Vidal et Dubacq, 2009) 102
Figure 26 : Echelle de couleurs pour la substitution octaédrique 112
Figure 27 : Échantillons de Na-smectites analysés au MEB-EDS.....115
Figure 28 : Variations de volumes pour x_{Mg} = 0 117
Figure 29 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 0W ; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg}) 117
Figure 30 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0 119
Figure 31 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 2W; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg}) 120
Figure 32 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0 121
Figure 33 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 3W ; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg}) 122
Figure 34 : Adéquation du modèle pour les Na-smectites.....123
Figure 35 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 1W ; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg}) 124
Figure 36 : Échantillons de Ca-smectites analysés au MEB-EDS.....127
Figure 37 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0 128
Figure 38 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 0W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg}) 129
Figure 39 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0 130
Figure 40 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 3W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg}) 131
Figure 41 : Adéquation du modèle pour les Ca-smectites.....131
Figure 42 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 1W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg}) 132
Figure 43 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 2W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg}) 133

Figure 44 : Échantillons de K-illites analysés au MEB-EDS 136
Figure 45 : Variations de volumes molaires des K-illites ; a) V = f(x_K) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_K, x_{Mg}).....137
Figure 46 : Adéquation du modèle pour les K-illites 138
Figure 47 : Perte de masse en fonction de la surface spécifique pour une smectite de composition donnée à différentes granulométries.....140
Figure 48 : Variations des paramètres de maille des Na-smectites.....147
Figure 49 : Variations des paramètres de maille des Ca-smectites.....148
Figure 50 : Diffractogramme de rayons X et analyse Rietveld sur un échantillon de Na-smectite contenant un standard d'alumine (raies indiquées par *) 149
Figure 51 : Comparaison des volumes molaires obtenus en fixant ou non les paramètres a, b et β pour la série Ca-smectites 0W.....150
Figure 52 : Calcul du paramètre c par 2 méthodes différentes.....151
Figure 53 : Rappel de l'échelle de couleurs pour la substitution octaédrique 153
Figure 54 : Influence de l'état d'hydratation (3W-0W) sur le volume molaire des smectites en fonction de la composition chimique a) pour les smectites sodiques ; b) pour les smectites calciques 154
Figure 55 : Influence de l'état d'hydratation (2W-0W) sur le volume molaire des smectites sodiques en fonction de la composition chimique 155
Figure 56 : Influence de la nature du cation interfoliaire sur le volume molaire en fonction du taux de substitution a) pour les smectites 0W ; b) pour les smectites 3W 156
Figure 57 : Influence de la quantité de fer sur l'écart entre les volumes molaires de la littérature et obtenus par notre modèle 161
Figure 58 : Diffractogrammes de rayons X de la Ca-SWy2 à différentes salinités, zone de la réflexion (001) 163
Figure 59 : Intensité relative de la réflexion aux alentours de 15 Å en fonction de la concentration en $CaCl_2$.....164
Figure 60 : Quantités d'eau intefoliaire 167
Figure 61 : Profil de pression dans un puits dans lequel la pression suit un régime hydrostatique jusqu'à une profondeur donnée puis il y a apparition d'une surpression 174
Figure 62: Differences between the models and contribution of our model a) Vidal and Dubacq (2009) model: it takes into account only one cationic substitution: the pyrophyllitic substitution between two end-members: pyrophyllite $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$ and R-muscovite $Si_3Al_3RO_{10}(OH)_2$. b) Our model describes three substitutions: the pyrophyllite substitution, the illitic substitution between two end-members: R-Mg-celadonite ($Si_4AlMgRO_{10}(OH)_2$) and pyrophyllite (Prl) and the Tschermak substitution between two end members: R-muscovite (Ms) and R-Mg-celadonite (cel) 188

Figure 63: a) Mineralogical evolution of shale along a P/T path during burial according to Theriak calculations ; b) Mineral and water volumes variations due to smectite dehydration for an initial deposit of 1m^3 of sediments 194
Figure 64: Pressure profile in the well at present day. P_W and P_L stands respectively for hydrostatic and lithostatic gradients.....195
Figure 65:(a) location of the Niger Delta (b) structural map (c) synthetic cross section of the Niger Delta, from Jermannaud et al (2010) (d) Well location.....196
Figure 66: Mineralogy during burial history a) case 1: 30℃/km, simple chemical system, b) case 2: 30℃/km, more realistic chemical system, c) case 3: 35℃/km, simple chemical system, d) case 4: 35℃/km, more realistic chemical system.....200
Figure 67: Mineral and water volumes variations due to smectite dehydration for an initial deposit of 1m^3 of sediments a) case 1: 30℃/km, simple chemical system, the porosity at the dehydration temperature is Φ_{Na} = 21% so that represents $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 for 1m^3 of sediments, b) case 2: 30℃/km, more realistic chemical system, Φ_{Na} = 21% $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 and Φ_{Ca} = 17% $V_{\Phi Ca}$ = 170 dm^3, c) case 3: 35℃/km, simple chemical system, Φ_{Na} = 21% $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 d) case 4: 35℃/km, more realistic chemical system Φ_{Na} = 21% $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 and Φ_{Ca} = 20.5% $V_{\Phi Ca}$ = 205 dm^3. 201
Figure 68: Pressure profile of the cell during burial history P_W = hydrostatic gradient and P_L = lithostatic gradient a) case 1: 30℃/km, simple chemical system, b) case 2: 30℃/km, more realistic chemical system, c) case 3: 35℃/km, simple chemical system, d) case 4: 35℃/km, more realistic chemical system.....202
Figure 69: Pressure profile of the well for the two different geothermal gradients 203
Figure 70 : Schéma récapitulatif : en bleu, données acquises au cours de cette thèse ; en rouge, données issues du modèle de Vidal et Dubacq (2009) ; en vert, données issues de la modélisation de bassin. Prl = pyrophyllite, Pg = paragonite, Cél = céladonite ; nW (avec n = 0, 1, 2 ou 3) désignent les états d'hydratation ; W_v = paramètres de Margules de volumes ; P_w = gradient hydrostatique, P_L = gradient lithostatique, P_{ds} = part de la surpression attribuée à la déshydratation des smectites.....219
Figure 71 : Paramètres de maille.....243
Figure 72 : Exemples de plans dans un réseau cubique.....247

Index des tableaux

Tableau 1 : Les différents phyllosilicates 2:1 34
Tableau 2 : Classification des smectites proposée par Bailey (1980) 35
Tableau 3 : Exemples de d_{001} pour différentes smectites en fonction du cation interfoliaire et de l'humidité (Sato *et al.* (1992)).....41
Tableau 4 : Potentiels ioniques des 3 cations étudiés 41
Tableau 5 : État d'hydratation en fonction de l'humidité relative pour quelques cations (Tamura *et al.* (2000)).....42
Tableau 6 : Variation du paramètre basal entre 260 et 400K pour chaque état d'hydratation pour des montmorillonites avec 3 cations interfoliaires différents $\left(=\frac{d(400K)-d(260K)\times 100}{d(300K)}\right)$ (Zheng *et al.* (2010)).....43
Tableau 7 : Effet de la composition chimique sur le volume de gonflement (Foster (1954))..45
Tableau 8 : Résumé des conditions de synthèse optimales 55
Tableau 9 : Différentes campagnes de synthèses de smectites 61
Tableau 10 : Différentes campagnes d'illitisation 63
Tableau 11 : Résultats de formules structurales pour SWy-2 68
Tableau 12 : Résultats de formules structurales pour SAz-2 68
Tableau 13 : Résultats de formules structurales pour la smectite de Camp Berteaux.....69
Tableau 14 : Conditions d'analyses 72
Tableau 15 : Récapitulatif des conditions expérimentales pour les différents états d'hydratation.....75
Tableau 16 : Coordonnées atomiques pour les 3 modèles structuraux de la smectite Ascan avec M = cation octaédrique ; T = cation tétraédrique et K = cation interfoliaire (Tsipursky et Drits (1984)) 78
Tableau 17 : Positions atomiques des cations dans les smectites selon 3 modèles. avec Me = cation interfoliaire (Na. K. Ca) et M = cation octaédrique (Al. Mg. Fe). (Beermann et Brockamp (2005)).....79
Tableau 18 : Positions atomiques dans les illites définies par Gualteri (2000) 80
Tableau 19 : Positions atomiques dans les illites d'après Drits *et al.* (2010) 80
Tableau 20 : Contraintes sur les longueurs des liaisons dans les polyèdres.....82
Tableau 21 : Récapitulatif des données utilisées pour tester la fidélité de la méthode.....83
Tableau 22 : Valeurs utilisées pour vérifier la justesse de la méthode 84
Tableau 23 : Pôles purs choisis.....95
Tableau 24 : Volumes molaires des pôles purs 95

Tableau 25 : Volume molaire de la céladonite 96
Tableau 26 : Paramètres thermodynamiques des illites.....96
Tableau 27 : Influence de la compressibilité et de l'expansion thermique sur le volume molaire 104
Tableau 28 : Résultats obtenus pour les formules structurales des Na-smectites, sur la base $0_{10}(OH)_2$ 114
Tableau 29 : Valeurs de volumes molaires pour les Na-smectites 0W.....116
Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres de Margules pour les Na-smectites (valeurs en J/bar).....124
Tableau 31 : Résultats obtenus pour les formules structurales des Ca-smectites, sur la base $0_{10}(OH)_2$ 125
Tableau 32 : Récapitulatif des paramètres de Margules pour les Ca-smectites (valeurs en J/bar).....134
Tableau 33 : Résultats obtenus pour les formules structurales des K-illites, sur la base $0_{10}(OH)_2$ 135
Tableau 34 : Récapitulatif des paramètres de Margules pour les K-illites (valeurs en J/bar) 138
Tableau 35 : Valeurs obtenues par mesures de BET et d'ATG pour la smectite SWy-2 avec différentes granulométries 139
Tableau 36 : Calcul du nombre de molécules d'eau interfoliaire par unité formulaire de smectite.....140
Tableau 37 : Surface du plan (a,b) en fonction de l'hydratation et du cation interfoliaire ($Å^2$). Les valeurs calculées sont pour des valeurs de paramètres a et b moyens pour chaque type de smectite.....147
Tableau 38 : Valeurs fixées des paramètres a, b et β.....150
Tableau 39 : Écarts moyens des volumes molaires en fonction de la nature du cation interfoliaire.....157
Tableau 40 : Comparaison des volumes molaires (en J/bar) des smectites de composition $R^{a+}_{\frac{0.3}{a}}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2$ avec les différents modèles présentés 158
Tableau 41 : Volumes molaires d'illites issus de la littérature ($V_{littérature}$) et calculés à partir du modèle mis au point dans cette étude (V_{calc}) avec $\Delta V = V_{calc} - V_{littérature}$.....160
Tableau 42 : Comparaison des paramètres de Margules (J/bar). R = Na, Ca ou K pour les Na-smectites, Ca-smectites et K-illites respectivement.....162
Tableau 43 : Les réseaux de Bravais 244
Tableau 44 : Les systèmes cristallins 245
Tableau 45 : Les paramètres de Wyckoff 246

INTRODUCTION

Introduction

Avec l'augmentation de la demande en énergie, les compagnies pétrolières s'intéressent de plus en plus à l'exploration de nouvelles réserves moins faciles d'accès, comme les réservoirs profondément enfouis. Ces réservoirs atteignent des profondeurs de l'ordre de 4000 à 5000 m voire plus et sont susceptibles de présenter des régimes de pression anormaux. Dans le cadre de l'exploration/production, il est très important de connaître la pression dans le milieu avant le forage. En effet, afin d'équilibrer les pressions dans le système, une boue est injectée à une certaine pression au moment du forage. Cette pression de boue doit empêcher les fluides présents dans la roche d'envahir le puits et il est donc nécessaire de l'ajuster au mieux pour éviter les accidents. Ainsi la prédiction des surpressions est un enjeu important pour les compagnies pétrolières. Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer l'origine des surpressions dans les réservoirs profondément enfouis (Wangen (2001)) : la compaction mécanique, la pression hydrothermale, la génération d'hydrocarbures, la cimentation de l'espace poreux et la libération d'eau par réaction minérale. C'est à la contribution de ce dernier phénomène que nous nous sommes intéressés et en particulier à la réaction de déshydratation des smectites.

Les smectites et les illites font partie de la famille des phyllosilicates 2/1. Un feuillet est formé par une alternance de couches octaédriques, majoritairement constituées de cations aluminium (Al^{3+}), intercalées entre deux couches tétraédriques, majoritairement constituées de cation silicium (Si^{4+}) (Bailey *et al.* (1971)). L'espace entre deux feuillets est appelé espace interfoliaire. Les smectites présentent la particularité de pouvoir insérer dans leur espace interfoliaire des molécules d'eau et de les relâcher en fonction, par exemple, de la température en voyant leur volume molaire varier. C'est pourquoi on les appelle "argiles gonflantes". Les smectites présentent une grande variabilité chimique. Les feuillets, chargés négativement, sont sujets à de nombreuses substitutions cationiques et le cation compensateur situé en site interfoliaire peut être de nature très variée, généralement un alcalin ou un alcalino-terreux. Les illites sont des "argiles non gonflantes" (Bailey *et al.* (1984)) elles sont classiquement décrites comme ayant une charge interfoliaire élevée. Ces minéraux sont très fréquemment présents dans les bassins sédimentaires et, lors de l'enfouissement, les smectites peuvent être amenées à se déshydrater ou à s'illitiser. La température de déshydratation ainsi que le bilan volumique entre la réduction du volume solide et l'augmentation du volume d'eau libéré sont des variables importantes à déterminer.

Ainsi pour une perméabilité de roche donnée, la surpression générée par la déshydratation pourra être estimée.

L'illitisation et la déshydratation des smectites ont souvent été évoquées comme sources de surpressions dans les bassins sédimentaires mais les auteurs (comme Powers (1967) ; Burst (1969) ; Colton-Bratley (1987) ; Audet (1995) ; Osborne et Swarbrick (1997) ; Osborne et Swarbrick (1999) ; Yang (2000)) ayant cherché à quantifier l'effet de cette réaction sur la génération de surpressions se sont heurtés à des difficultés à décrire le comportement cinétique de la réaction ainsi que le couplage de la compaction avec la réaction de déshydratation. Les premiers travaux basés sur la thermodynamique (Ransom et Helgeson (1994a) ; Ransom et Helgeson (1994b) ; Ransom et Helgeson (1995)) ont été freinés par le manque de données sur les paramètres thermodynamiques.

Ce travail de doctorat avait quatre objectifs principaux :

- acquérir une base de données de volumes molaires de smectites et d'illites dans une large gamme de compositions chimiques pour différents états d'hydratation,
- mesurer la quantité d'eau interfoliaire dans les smectites afin d'effectuer un bilan volumique de la réaction de déshydratation des smectites,
- enrichir les bases de données thermodynamiques en établissant les paramètres du modèle de solution solide pour chaque état d'hydratation,
- estimer les surpressions générées par la déshydratation des smectites dans les bassins sédimentaires.

Le choix de travailler sur des échantillons synthétiques s'est imposé pour avoir la possibilité de contrôler au mieux la composition chimique ainsi que la pureté des phases, afin de ne pas polluer le système avec des phases parasites. Les systèmes chimiques étudiés sont les systèmes SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-H_2O d'une part et SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-H_2O d'autre part pour les smectites et SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-H_2O pour les illites, afin de balayer un large spectre de compositions chimiques de smectites et d'illites fréquemment répandues dans la nature.

Les synthèses ont été effectuées en conditions hydrothermales à partir d'un gel de la composition de la smectite que nous souhaitions obtenir (Hamilton et Henderson (1968)). Une partie de la thèse a donc été la détermination des paramètres de synthèse (température, pression, temps) nécessaires à l'obtention de smectites. De plus, les illites ont été synthétisées par illitisation de smectites synthétiques, il a donc fallu également déterminer les conditions optimales d'obtention de ces phases.

Ces minéraux synthétiques ont ensuite été caractérisés chimiquement par microscopie électronique à balayage (MEB) muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et cristallographiquement par diffraction des rayons X (DRX). La détermination des paramètres de maille des échantillons a été menée en utilisant la méthode de Rietveld (Rietveld (1969)) d'affinement de maille et ce pour différents états d'hydratation, dans le cas des smectites. Afin de modéliser les variations de volumes molaires nous avons utilisé un modèle de solution solide non idéale asymétrique. Ainsi nous avons calculé les paramètres de non idéalité pour chaque série d'échantillons.

Le calcul de la quantité d'eau interfoliaire a été effectué par combinaison de résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de surface spécifique par adsorption d'azote.

Les données acquises expérimentalement permettent de réaliser un bilan volumique sur la réaction de déshydratation des smectites en fonction de la composition chimique. Les paramètres de non idéalité du système sont utilisés pour alimenter une base de données thermodynamique (Berman (1988) ; Vidal et Dubacq (2009) ; Dubacq *et al.* (2010)). Ainsi en couplant ces résultats de thermodynamique avec des données de modélisation de bassin, on peut, en chaque étape de l'enfouissement, établir un bilan volumique de la déshydratation des smectites. Ce bilan volumique permet alors, à partir des données de pression issues de la modélisation de bassin, de calculer les surpressions liées à la déshydratation des smectites.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Le **premier chapitre** traitera de rappels sur les propriétés et la structure des phyllosilicates 2/1 et en particulier des smectites et des illites. L'accent sera mis sur les propriétés d'hydratation des smectites.
- Le **deuxième chapitre** sera consacré à la présentation des matériels et méthodes employés au cours de cette thèse ainsi qu'à la méthodologie suivie pour la détermination du modèle de solution solide. Il y sera décrit la méthode de synthèse ainsi que l'optimisation des conditions de synthèse, puis les méthodes de caractérisations chimique (par MEB-EDS) et cristallographique (par DRX) ainsi qu'une évaluation de la précision et de la fiabilité des mesures effectuées. Puis sera présentée la méthode de Rietveld d'affinement de maille ainsi que les paramètres choisis comme contraintes pour les calculs. Enfin on présentera l'analyse thermogravimétrique ainsi que la méthodologie suivie pour la mesure de la quantité d'eau interfoliaire.
- Le **troisième chapitre** sera focalisé sur les aspects thermodynamiques. On exposera les modèles décrivant la déshydratation des smectites en fonction de la composition

chimique : d'une part le modèle de Ransom et Helgeson (Ransom et Helgeson (1994a) ; Ransom et Helgeson (1994b) ; Ransom et Helgeson (1995)) et d'autre part les modèles de Dubacq, Parra et Vidal (Parra *et al.* (2002) ; Vidal et Dubacq (2009) ; Dubacq *et al.* (2010)). Puis le modèle mis au point au cours de cette thèse sera présenté.

- Le **quatrième chapitre** présentera les résultats expérimentaux ainsi que les paramètres du modèle thermodynamique obtenus au cours de la première partie de la thèse.
- Le **cinquiète chapitre** portera sur une discussion et une interprétation des résultats précédemment présentés.
- Enfin, le **sixième chapitre** sera l'application des données acquises expérimentalement à l'estimation des surpressions dans les bassins sédimentaires : la méthodologie utilisée par couplage de données thermodynamiques, issues de la première partie de la thèse, et de calculs de modélisation de bassin, puis l'application au cas réel d'un puits situé dans le delta du Niger seront présentées.

CHAPITRE 1 :
Rappels sur les phyllosilicates

Chapitre 1 : Rappels sur les phyllosilicates

Les argiles sont des minéraux sédimentaires. Elles ont également une importance très forte dans de nombreux domaines industriels (Bergaya *et al.* (2006)), que ce soit pour leurs propriétés rhéologiques, comme additifs dans les peintures, fluides de forage, base de cosmétiques, agents solidifiants dans les ciments..., ou pour leurs propriétés de réactivité de surface et d'adsorption, comme support de catalyse, stockage de déchets nucléaires, agents déshydratants, pigments...

Les minéraux auxquels nous nous intéressons au cours de cette étude font partie de la famille des phyllosilicates. Les smectites présentent la particularité de voir leur volume varier en fonction de l'hydratation. Afin de pouvoir étudier leurs propriétés, il convient de bien connaître leur structure.

I. Structure et compositions chimiques des smectites

I.1. Structure

Le mot "phyllosilicate" contient la racine grecque φύλλον (phyllon) qui signifie feuille. Les phyllosilicates sont donc des silicates dont les tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ sont disposés en feuillets. Ils sont constitués d'une **couche de tétraèdres** (Bailey *et al.* (1971)) silicatés liés entre eux par des sommets (Figure 1).

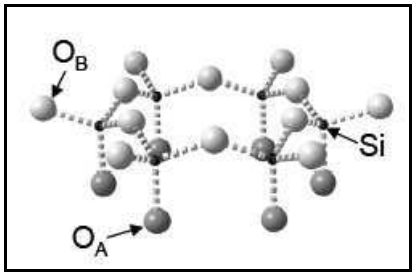


Figure 1 : Agencement des tétraèdres (Ferrage (2004))

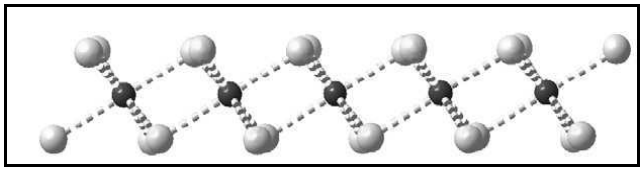


Figure 2 : Agencement des octaèdres (Ferrage (2004))

L'autre élément structural des phyllosilicates est la couche octaédrique. Elle est constituée de cations entourés de 6 oxygènes chacun. Chaque cation partage 2 oxygènes (soit une arête) avec chacun de ses voisins (Figure 2).

On distingue deux configurations possibles :

- soit tous les sites octaédriques sont occupés, généralement par des cations divalents (Mg^{2+}, Fe^{2+}...), on a alors une **couche trioctaédrique** : les cations partagent deux oxygènes avec chacun de leurs six voisins (Figure 3 a).
- soit deux sites octaédriques sur trois sont occupés principalement par des cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}...), formant une **couche dioctaédrique** où chaque cation partage deux oxygènes avec trois cations voisins (Figure 3 b).

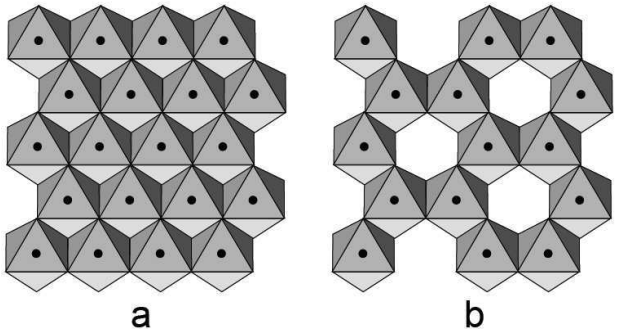


Figure 3 : Feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b) (Ferrage, 2004)

Les différentes familles structurales des phyllosilicates peuvent être définies grâce au type d'assemblage des couches d'octaèdres YO_6 et de tétraèdres ZO_4 les unes avec les autres. Le cation Y, dans les octaèdres, peut être en coordinence avec trois types de groupements anioniques : $(OH)_4O_2$, $(OH)_2O_4$ ou $(OH)_6$, en fonction de la famille structurale considérée :

- Si le groupe anionique est $(OH)_4O_2$, un des plans basaux est entièrement composé d'OH tandis que l'autre est composé d'$(OH)_2O_4$. On a donc un **feuillet 1:1** constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 4 a). La kaolinite et les serpentines font partie de cette famille.
- Si le groupe anionique est $(OH)_2O_4$, deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique et forment un **feuillet 2:1** (Figure 4 b), comme dans les smectites, illites, micas et talcs. L'espace qui sépare deux feuillets est appelé espace interfoliaire.
- Si le groupe anionique est $(OH)_6$, la couche est complète et peut être alternée avec des feuillets silicatés, c'est le cas des chlorites où l'on observe la

succession d'un **feuillet 2:1 et d'une couche octaédrique** de structure brucitique (Figure 4 c).

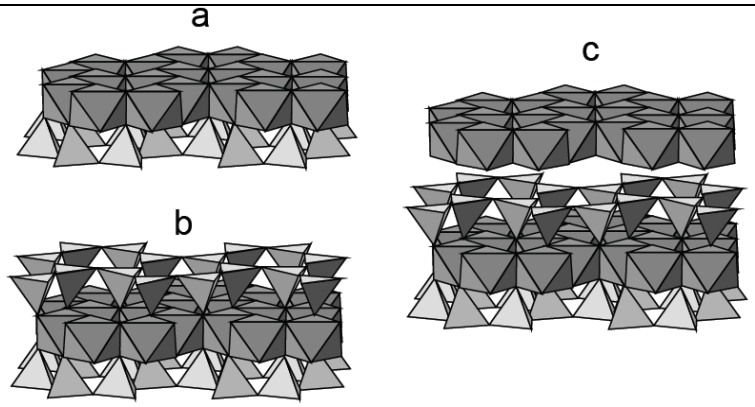


Figure 4 : Feuillet 1:1 (a) - Feuillet 2:1 (b) - Feuillet 2:1 + couche octaédrique (c) (Ferrage, 2004)

I.2. Compositions chimiques

Les smectites sont présentes dans une large gamme de compositions chimiques. En effet, la composition chimique des feuillets peut varier au gré de différentes substitutions cationiques induisant une charge négative globale. L'équilibre électrique est maintenu par la présence de cations ou de groupements cationiques situés dans l'espace interfoliaire.

Dans la famille des phyllosilicates 2/1 de type micas, le cation prédominant dans la couche tétraédrique est Si^{4+} mais on trouve souvent des substitutions avec Al^{3+}, voire avec Fe^{3+}. Les octaèdres sont principalement occupés par Al^{3+} (ou Fe^{3+}) pour les couches dioctaédriques et Mg^{2+} pour les couches trioctaédriques.

Les smectites ont des charges variables, induites par des substitutions couplées, c'est-à-dire qui mettent en jeu des échanges cationiques dans deux sites distincts afin de respecter l'équilibre des charges. On distingue trois types de substitutions :

- **Tschermak** ou Tk, entre le tétraèdre et l'octaèdre, elle peut s'écrire de la manière suivante : $\boxed{Al^{IV}Al^{VI} \leftrightarrow Si^{IV}(Mg,Fe^{2+})^{VI}}$, où ^{IV} désigne le site tétraédrique et ^{VI} le site octaédrique.

- **Pyrophyllitique** ou P, entre le tétraèdre et l'interfoliaire. On peut l'écrire : $\boxed{Al^{IV}M^{I} \leftrightarrow Si^{IV}\square^{I}}$, où M est le cation interfoliaire, ^{I} désigne l'espace interfoliaire et □ une lacune.
- **Illitique** ou I, entre l'octaèdre et l'interfoliaire : $\boxed{Al^{VI}3\square^{I} \leftrightarrow \square^{IV}3M^{I}}$ ou $\boxed{(Mg,Fe^{2+})^{VI}2\square^{I} \leftrightarrow \square^{IV}2M^{I}}$, donc $\boxed{Al^{VI}\square^{I} \leftrightarrow Mg^{VI}M^{I}}$.

On peut écrire les formules structurales suivantes :

- pour les micas dioctaédriques :

$(M^{+}_{x-z},nH_2O)(Si_{4-x+y}Al_{x-y})[(Al,Fe^{3+})_{2-y+z}(Mg, Fe^{2+})_{y-z}]O_{10}(OH)_2$

- pour les micas trioctaédriques :

$(M^{+}_{x-z},nH_2O)(Si_{4-x+y}Al_{x-z})[(Mg,Fe^{2+})_{3-y+z(}Al,Fe^{3+})_{y-z}]O_{10}(OH)_2$

où M^{+} est le cation interfoliaire (généralement un alcalin ou un alcalino-terreux) et x-z = X est la charge interfoliaire comprise entre 0 et 1 (Tableau 1) et dépend de la nature du cation M^{+}. Les paramètres x, y et z peuvent être compris entre -1 et 1, avec la condition qu'aucun site ne peut être chargé négativement.

Tableau 1 : Les différents phyllosilicates 2:1

X = 0	0,3 ≤ X ≤ 0,6	0,6 ≤ X ≤ 0,9	X ≈ 0,9
Talc et pyrophyllite	Smectite	Vermiculite	Illite

Il existe également des substitutions dioctaédriques-trioctaédriques ($3(Fe^{2+}, Mg)^{VI} \leftrightarrow 2Al^{VI},\square^{VI}$) qui excluent la présence de smectites naturelles purement dioctaédriques ou trioctaédriques. Durant cette étude, nous avons négligé cette substitution puisque celle-ci s'éloigne de l'idéalité dans laquelle nous nous sommes placés, de plus elle est très limitée dans les smectites naturelles.

Il peut aussi y avoir des substitutions non couplées, entre cations de même valence comme Mg^{2+} et Fe^{2+}, mais nous ne les avons pas considérées en raison de fréquence moins importante dans la nature par rapport aux smectites dioctaédriques alumino-magnésiennes. D'autre part, la synthèse de smectites ferreuses est difficile, en effet le fer peut exister sous deux degrés d'oxydation, il convient de le contrôler lors de la synthèse.

Les smectites peuvent être classées en fonction de la nature et de la localisation du déficit de charge :

Tableau 2 : Classification des smectites proposée par Bailey (1980)

Localisation de la charge	Smectites dioctaédriques	Smectites trioctaédriques
Octaédrique	Montmorillonite $M^{+}_{x}Si_4^{*}[(Al,Fe^{3+})_{2-x}Mg_x]O_{10}(OH)_2$	Hectorite $M^{+}_{x}Si_4[Mg_{3-x}Li_x]O_{10}(OH)_2$ Stevensite $M^{+}_{2x}Si_4[Mg_{3-x}\square_x]O_{10}(OH)_2$
Tétraédrique	Beidellite $M^{+}_{x}(Si_{4-x}Al_x)Al_2^{*}O_{10}(OH)_2$ Nontronite $M^{+}_{x}[Si_{4-x}(Al,Fe^{3+})_xFe^{3+}_2O_{10}(OH)_2$	Saponite $M^{+}_{x}(Si_{4-x}Al_x)Mg_3O_{10}(OH)_2$

* : ces valeurs sont en réalité moins strictes : on a $Si_{4-\varepsilon}$ pour les montmorillonites et $Al_{2-\delta}$ pour les beidellites, où ε et δ sont très faibles. cf. substitutions P, I et Tk.

Les substitutions précédemment évoquées induisent des changements de composition des smectites appelées solutions solides. Ce sont des mélanges de corps purs formant une phase homogène. Cet aspect sera détaillé ultérieurement, dans le Chapitre 3.

Les illites sont définies par the Clay Minerals Society Nomenclature Commitee (Bailey *et al.* (1984)) comme étant des minéraux dioctaédriques, non gonflants, où des substitutions ioniques peuvent avoir lieu dans les sites octaédriques et tétraédriques et dont la charge interfoliaire est relativement élevée (au moins 0.6).

II. Étude bibliographique : la propriété d'hydratation des smectites

Les smectites présentent la particularité d'exister sous différents états d'hydratation. En effet, leur structure en feuillets leur permet d'insérer dans l'espace interfoliaire des molécules polaires, comme notamment l'eau. L'eau est captée dans la structure des smectites de manière non continue et l'existence des différents états d'hydratation dépend en particulier du cation interfoliaire autour duquel les molécules d'eau s'organisent, de la température (ou de l'activité de l'eau), de la pression et de la densité de charge des feuillets ainsi que de la localisation du déficit de charge.

II.1. Mécanisme de gonflement et phénomène d'hystérèse

II.1.1. Une hydratation par paliers

En fonction de différents paramètres et notamment de l'humidité relative, l'adsorption d'eau au sein des smectites se fait de manière discontinue, augmentant par paliers la distance basale d'environ 10 Å pour une smectite déshydratée à environ 20 Å pour un état saturé (Nagelschmidt (1936b) ; Bradley *et al.* (1937) ; Mering (1946) ; Barshad (1949) ; Mooney *et al.* (1952) ; Norrish (1954) ; Walker (1956) ; Harward et Brindley (1965) ; Harward *et al.* (1969) ; Watanabe et Sato (1988) ; Sato *et al.* (1992) ; Cases *et al.* (1992) ; Yamada *et al.* (1994b) ; Tamura *et al.* (2000), parmi d'autres). Ces états sont thermodynamiquement stables et correspondent à l'intercalation de 0, 1, 2 voire 3 ou 4 couches d'eau (Figure 5) que l'on appelle respectivement feuillets 0W, 1W, 2W, 3W et 4W.

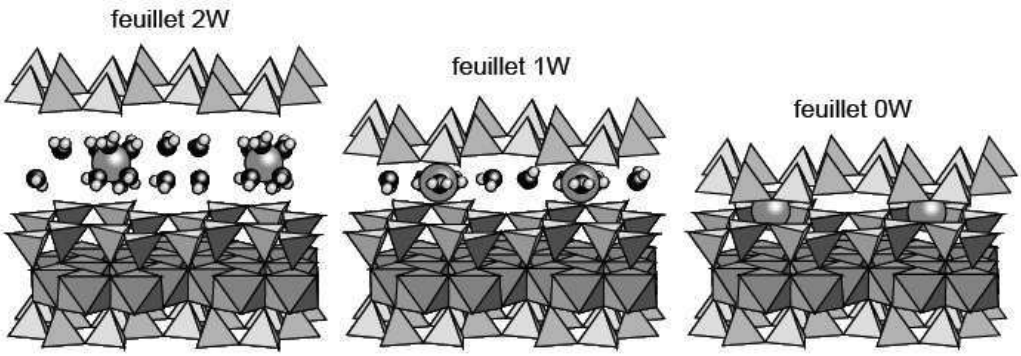


Figure 5 : Présentation des principaux états d'hydratation (d'après Ferrage (2004))

Les molécules d'eau s'agencent de façons différentes autour du cation interfoliaire en fonction de l'état d'hydratation considéré, comme nous le verrons ultérieurement.

Si l'on représente la distance basale en fonction de l'humidité relative (Figure 6), on observe une courbe constituée de différents paliers, chacun d'entre eux correspondant à un état d'hydratation donné. Le graphique est constitué de segments séparés par la transition d'un état hydraté à un autre et de plateaux où le régime est stable pour un état donné (Likos (2004)).

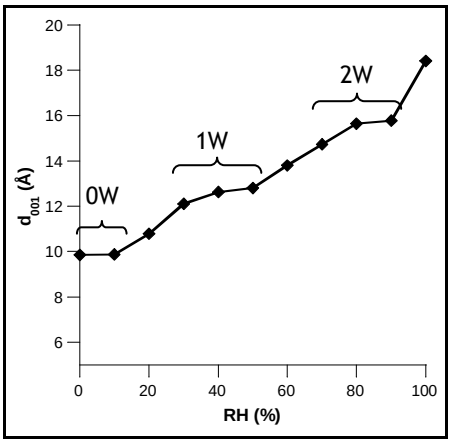


Figure 6 : Distance basale en fonction de l'humidité relative pour une Na-montmorillonite (d'après Sato *et al*. (1992))

Il semblerait néanmoins que dans certains cas, on observe des phases intermédiaires où l'on aurait coexistence de plusieurs états d'hydratation, notamment dans le cas de smectites synthétiques ou des Li-montmorillonites (Tamura *et al.* (2000) ; Tambach *et al.* (2006)).

Cependant quelques anciennes études (Hofmann et Bilke (1936) ; Nagelschmidt (1936a)) rapportent une variation continue du paramètre basal entre deux paliers successifs quand on augmente l'hydratation. Ces états intermédiaires sont témoins d'une interstratification entre différents hydrates (MacEwan et Wilson (1980) ; Moore et Hower (1986) ; Watanabe et Sato (1988)). En effet, on observe la présence de réflexions asymétriques et irrationnelles entre deux états d'hydratation. Ces réflexions indiquent la présence d'une structure interstratifiée constituée de deux états d'hydratation. Cases *et al.* (1997) ont conclu que les smectites sodiques étaient constituées d'un mélange d'hydrates 0-, 1-, 2-, ou 3W dont les proportions varient en fonction des conditions d'humidité relative. Une hétérogénéité dans la distribution de charge dans les feuillets (Figure 7), phénomène courant dans les smectites (Cuadros *et al.* (1999) ; Vantelon *et al.* (2001) ; Sainz-Diaz *et al.* (2001) ; Vantelon *et al.* (2003)), semble être la cause de cette hétérogénéité d'hydratation (Iwasaki et Watanabe (1988) ; Ferrage (2004)).

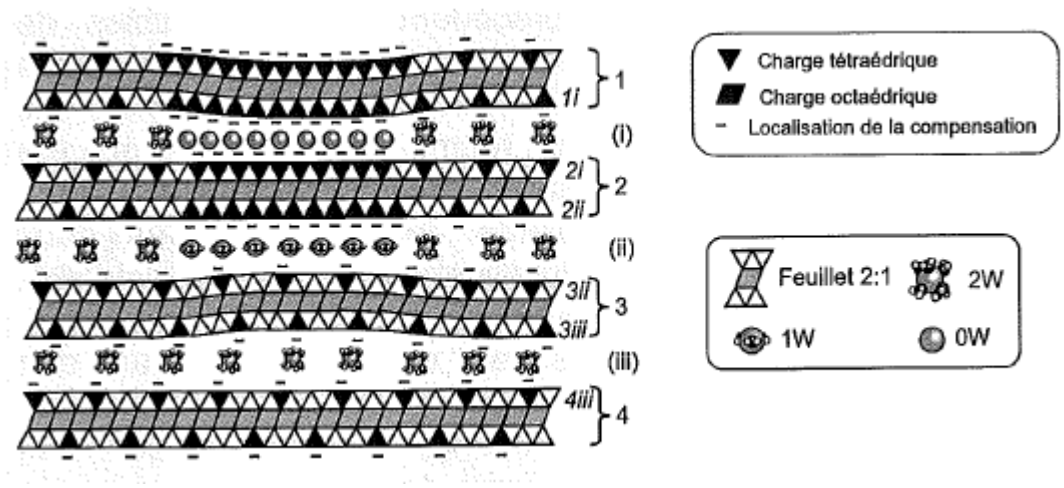


Figure 7 : Exemple d'hétérogénéité structurale pouvant amener à des hétérogénéités d'hydratation (cas d'une smectite à charge tétraédrique), d'après Ferrage 2004

II.1.2. Hystérèse

La mesure d'isothermes d'adsorption et de désorption des smectites montre l'existence d'une hystérèse : les deux isothermes ne sont pas superposées (Figure 8). Le gonflement des smectites est un phénomène thermodynamiquement réversible. Cette hystérèse pourrait s'expliquer par de la condensation capillaire, la rigidité du système eau-argile, des configurations géométriques pour lesquelles le remplissage et le vidage empruntent des voies différentes ou par l'existence d'une barrière d'énergie libre à franchir pour passer d'un état hydraté stable à un autre (van Olphen (1965) ; Kittrick (1969) ; Keren et Shainberg (1975) ; Laird *et al.* (1995) ; Michot *et al.* (2002) ; Likos (2004) ; Likos et Lu (2006) ; Tambach *et al.* (2006)). Aujourd'hui encore cette question reste en suspens.

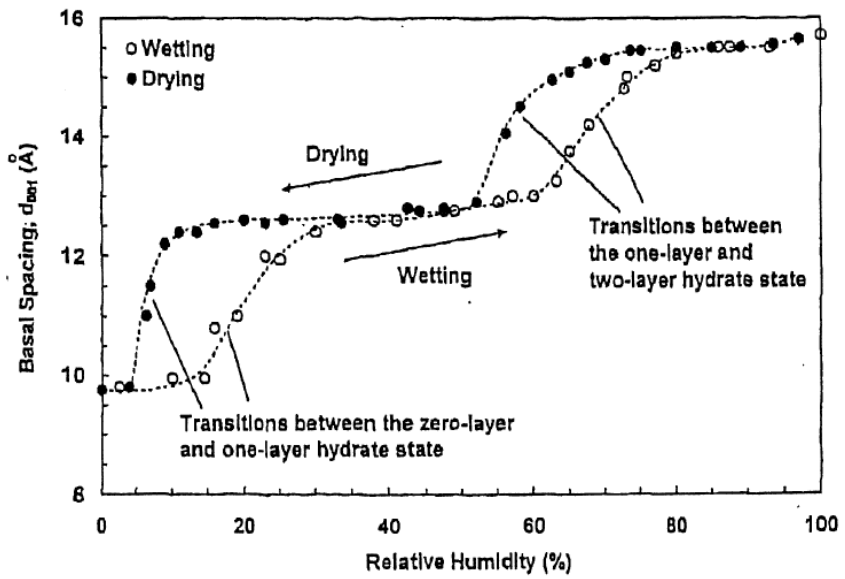


Figure 8 : Isotherme d'adsorption-désorption pour Na-smectite (Likos (2004))

L'amplitude de l'hystérèse semble varier en fonction de différents paramètres, notamment la nature du cation interfoliaire, par exemple, pour une Ca-smectite, elle est moins marquée que pour une Na-smectite (Likos et Lu (2006)), de la charge du feuillet et de l'humidité relative (Chiou et Rutherford (1997)). L'influence de la nature du cation interfoliaire sera explicitée plus en détail dans la partie II. 2.

II.1.3. Mécanisme de gonflement

De nombreuses études (Mooney *et al.* (1952) ; Norrish (1954) ; Foster *et al.* (1954) ; Sposito et Prost (1982) ; Zhang et Low (1989) ; Cases *et al.* (1992) ; Bérend *et al.* (1995) ; Hensen et Smit (2002) ; Likos (2004) ; Anderson *et al.* (2010) ; Salles *et al.* (2010)) ont montré que le gonflement a lieu via deux régimes différents : cristallin et osmotique. Tout d'abord, les argiles intercalent des couches d'eau (d'une à trois ou quatre, en fonction des propriétés de la smectite) dans les espaces interfoliaires, chaque nouvel état correspondant à un minimum global d'énergie libre. Ce type de gonflement cristallin permet de passer d'un espacement interfoliaire d'environ 9 Å à environ 20 Å.

Le gonflement osmotique, lui, a lieu à la fois dans l'espace interfoliaire et dans les espaces poreux interparticulaires. Si la concentration en cations interfoliaires est supérieure à celle de l'eau autour, alors certaines molécules d'eau migrent pour rétablir l'équilibre. Ce deuxième type de gonflement entraîne des augmentations de l'espace interfoliaire beaucoup plus importantes, typiquement de 20 Å à 130 Å environ. Selon certains auteurs (Keren et Shainberg (1975) ; Likos (2004)), ce type de gonflement a lieu exclusivement après

l'intercalation de la dernière couche d'eau dans l'espace interfoliaire alors que d'autres (Bérend *et al.* (1995) ; Salles *et al.* (2009) ; Salles *et al.* (2010)) affirment qu'avant la saturation de l'espace interfoliaire, les molécules d'eau peuvent commencer à s'adsorber dans les mésopores. D'après ces derniers, les deux types d'hydratation ont lieu simultanément pour les Li- et Na-montmorillonites (faibles rayons ioniques) alors que pour les K-, Cs- et Ca-montmorillonites (forts rayons ioniques), il y a d'abord hydratation de l'espace interfoliaire à faible humidité relative puis hydratation des mésopores.

II.2. Influence des différents paramètres sur l'hydratation des smectites

L'hydratation des smectites varie de manière conséquente en fonction de différents paramètres comme la nature et la charge du cation interfoliaire, la salinité de la solution, la pression et la charge des feuillets. La force motrice de l'expansion interfoliaire des smectites est la différence entre l'énergie de solvatation du cation et l'énergie de séparation des feuillets.

II.2.1. Nature et charge du cation interfoliaire

Les smectites peuvent inclure dans leur espace interfoliaire différents cations. En fonction de la taille et/ou de la charge de ce cation, l'hydratation a lieu à des valeurs d'humidité relative différentes, c'est le principal facteur qui influe sur l'hydratation (Mering et Glaeser (1954) ; Sato *et al.* (1992) ; Bérend *et al.* (1995) ; Cases *et al.* (1997)). Tout d'abord, en fonction de la taille, du type de smectite et du potentiel ionique du cation considéré, on a des valeurs de distances basales qui varient en fonction de l'humidité relative (RH), comme on peut le voir sur le Tableau 3. En effet, les différents cations interfoliaires modifient la surface et créent des complexes avec l'eau. La structure et le nombre de molécules d'eau constituant ces complexes diffèrent selon la nature du cation (Cuadros (1997)).

Tableau 3 : Exemples de d_{001} pour différentes smectites en fonction du cation interfoliaire et de l'humidité (Sato *et al*. (1992))

	d_{001} en Å					
	Beidellites			Montmorillonites		
RH (%)	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}
0	9,7-9,8	10,2-10,6	10,8-11,8	9,8-11,6	10,1-10,4	11,3-13,0
20	10,6-10,9	11,2-12,1	13,6-14,3	9,8-12,6	10,1-10,4	13,6-14,9
40	12,3-12,5	11,9-12,3	15,1	11,2-13,4	10,1-11,5	14,9-15,4
60	12,4-15,5	11,9-12,6	15,2-15,3	12,4-15,0	11,2-12,3	15,2-15,6
80	14,0-15,0	11,9-12,6	15,3-15,4	15,5-16,1	11,9-12,8	15,5-15,9
90	15,0-15,3	11,9-12,6	15,4	15,3-16,4	12,5-13,0	15,9-16,1
100	15,2-15,4	11,9-12,6	15,5-18,9	18,4-23,2	12,6-15,9	18,6-19,5

La nature du cation interfoliaire intervient aussi dans le nombre de couches d'eau acceptées en interfoliaire. En effet, le principal facteur qui gouverne l'état d'hydratation est l'affinité du cation interfoliaire pour l'eau : plus son potentiel ionique, qui est le rapport entre sa valence et son rayon ionique, est élevé, plus le cation s'hydratera facilement (Tableau 4). Certains cations, notamment le potassium, ont un effet inhibiteur sur le gonflement des smectites (Harward et Brindley (1965) ; Mamy et Gaultier (1976)). En effet, même à une humidité relative de 100%, les smectites potassiques présentent une expansion bien plus faible que les autres smectites : on note en particulier que les montmorillonites atteignent deux couches d'eau et les beidellites ne peuvent accueillir plus d'une couche d'eau. A l'inverse, les smectites calciques s'hydratent beaucoup plus facilement du fait du fort potentiel ionique du Ca^{2+}.

Tableau 4 : Potentiels ioniques des 3 cations étudiés

Cation	Rayon (Å)	Potentiel ionique
Na^+	1.02	0.98
Ca^{2+}	1.00	2.00
K^+	1.38	0.72

De plus, la charge du cation interfoliaire est importante : il faut qu'elle soit suffisante pour permettre une bonne hydratation mais pas trop élevée pour ne pas entraver le gonflement. Les cations monovalents ou de grande taille stabilisent la phase à une couche d'eau. A un taux d'humidité donné, les smectites dont le cation interfoliaire est divalent accueillent plus de couches d'eau que celles où le cation est monovalent (Chatterjee *et al.* (2004)). Les espacements interfoliaires sont généralement plus élevés pour les cations

divalents que pour les monovalents. Le passage à l'état hydraté à deux couches d'eau se fait ou pas en fonction de l'énergie d'hydratation du cation : plus elle est faible, plus la transition se fait facilement (Tableau 5). La quantité d'eau adsorbée pour atteindre tel ou tel état d'hydratation dépend de la nature du cation interfoliaire dans l'ordre suivant : Li^+ > Cs^+ > Na^+ > K^+ > Ca^{2+} (Salles *et al.* (2009)), ainsi les smectites sodiques accueillent plus de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire que les smectites calciques pour un même état d'hydratation.

Tableau 5 : État d'hydratation en fonction de l'humidité relative pour quelques cations (Tamura *et al*. (2000))

Cation	RH (%)	État d'hydratation
Na^+	0-40	0W
	40-80	1W
	80-95	2W
Li^+	0-40	0W
	40-80	1W
	80-95	2W
K^+	0-80	0W
	80-95	1W
Ca^{2+}	0-20	1W
	20-80	2W
	95	3W

II.2.2. Salinité de l'eau et température

En système fermé, l'humidité relative varie en fonction de la température : plus la température augmente, plus l'humidité relative diminue. Or, l'humidité relative influe sur l'état d'hydratation des smectites. Zheng *et al.* (2010) ont étudié l'influence de la température pour chaque état d'hydratation donné en fonction de différents cations interfoliaires (Tableau 6). On constate que pour un état peu hydraté la distance basale varie moins en fonction de la température que pour des états très hydratés et ce quel que soit le cation.

Tableau 6 : Variation du paramètre basal entre 260 et 400K pour chaque état d'hydratation pour des montmorillonites avec 3 cations interfoliaires différents $\left(=\frac{d(400K)-d(260K)\times 100}{d(300K)}\right)$ **(Zheng *et al*. (2010))**

	1W	2W	3W
Na-montmorillonite	2,81%	8,06%	7,65%
K-montmorillonite	1,76%	5,25%	8,58%
Ca-montmorillonite	3,75%	3,17%	4,06%

L'état d'hydratation des smectites varie également en fonction de l'activité de l'eau dans laquelle elles sont immergées. En effet, l'espace interfoliaire diminue quand on augmente la concentration en sel dans l'eau (Norrish et Quirk (1954) ; Colten (1986) ; Slade *et al.* (1991)).

Des études réalisées en milieu saumure à hautes température et pression sur des Na-smectites (Colten (1986)) ont montré que la distance basale ne variait pas même si on montait jusqu'à 200℃. Il a pu donc être conclu qu' en conditions diagénétiques (pour des températures inférieures à 300℃ environ) les Na-sm ectites existent probablement à l'état de complexes à deux couches d'eau.

II.2.3. Pression

Des études (Eberl *et al.* (1978) ; Koster van Groos et Guggenheim (1984) ; Koster van Groos et Guggenheim (1986)) ont été menées pour étudier l'effet de la pression sur la déshydratation en eau interfoliaire des smectites. Des isothermes reliant la masse d'eau à la pression relative montrent une augmentation de l'eau adsorbée quand la pression relative augmente.

En effectuant des mesures par ATD (Analyse Thermique Différentielle), Koster van Groos et Guggeinheim (1984) ont estimé l'effet de la pression sur la déshydratation d'une smectite sodique. En notant la température à laquelle la smectite se déshydrate en fonction de la pression, ils ont pu tracer la courbe de la Figure 9. Le fait que la déshydratation ait lieu à des températures plus élevées quand la pression augmente indique que dans les bassins sédimentaires, la pression seule ne peut éliminer les dernières couches d'eau interfoliaire dans les smectites.

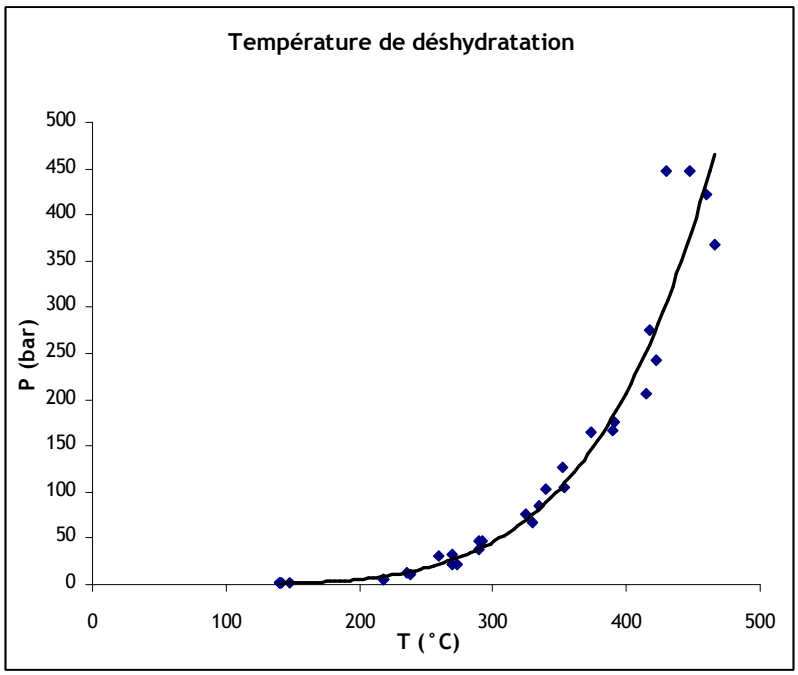


Figure 9 : Températures de déshydratation déterminées par ATD pour différentes pressions pour une Na-montmorillonite (Koster van Groos et Guggenheim (1984))

Plus tard (Koster van Groos et Guggenheim (1986)), ils ont confirmé leurs données en affirmant que la température de déshydratation passe de 150-200°C à 1 bar à 480-530°C à 700 bar. En comparant une même smectite échangée soit au K^+ soit au Na^+, ils ont constaté que quelle que soit la pression, la première déshydratation des smectites potassiques a lieu plus tard que pour les smectites sodiques et que le deuxième palier est plus faible pour les K-smectites, ce qu'ils expliquent par une faible enthalpie de réaction ou à une moins grande quantité d'eau autour du cation interfoliaire.

II.2.4. Densité et la localisation des charges des feuillets

On a vu précédemment que la charge des feuillets peut être répartie de deux façons : soit elle est située en sites tétraédriques, où quelques Si^{4+} sont substitués par du Al^{3+}, c'est le cas des beidellites, soit en site octaédrique, où quelques Al^{3+} sont substitués par du Mg^{2+} par exemple, c'est le cas des montmorillonites (Tableau 2).

Il a été observé (Foster (1953) ; Foster (1954) ; Harward et Brindley (1965)) que pour deux échantillons de charge totale identique, celui dont la charge est localisée en sites octaédriques gonflera plus que celui dont la charge est d'origine tétraédrique. C'est pourquoi le degré de gonflement des montmorillonites est plus fort que celui des beidellites : les cations associés aux feuillets octaédriques sont plus facilement dissociables que ceux

associés aux feuillets tétraédriques étant donné que la charge négative d'origine tétraédrique est plus forte pour maintenir la cohésion de la structure et empêche donc l'expansion lors de l'hydratation. On note aussi que les beidellites ont des propriétés de gonflement intermédiaires entre les vermiculites (qui ont des charges tétraédriques très élevées) et les montmorillonites. Il existe également une forte corrélation décroissante entre le volume de gonflement et la substitution octaédrique. Dans des conditions identiques d'humidités relatives, les distances basales des smectites dont la charge est originaire du tétraèdre (les beidellites, par exemple) sont inférieures à celles des smectites dont la charge est originaire de l'octaèdre (les montmorillonites, par exemple) (Sato *et al.* (1992)). L'existence d'une charge tétraédrique modifie la position et la dynamique des cations interfoliaires dont la mobilité est moindre par rapport aux smectites dont le déficit est en octaèdre. De plus, quand le déficit est d'origine tétraédrique, l'hydratation est beaucoup plus homogène (Michot *et al.* (2005) ; Karmous *et al.* (2009)).

Du point de vue de la composition chimique, les principaux effets sont résumés dans le Tableau 7. De plus, on peut noter que la quantité d'Al^{3+} en site tétraédrique a peu d'effet sur le volume de gonflement, et qu'en revanche le degré d'oxydation du fer joue un rôle : en effet, le Fe^{2+} a un effet constricteur plus fort que le Fe^{3+}.

Tableau 7 : Effet de la composition chimique sur le volume de gonflement (Foster (1954))

Variation de composition	Effet sur le volume de gonflement
Si^{4+} constant et Fe^{3+} augmente	diminution
Fe^{3+} et Si^{4+} augmentent	diminution
Mg^{2+} augmente	diminution

Le caractère di- ou trioctaédrique joue un rôle sur le contrôle du gonflement. En effet, pour une même distribution de charge, les smectites trioctaédriques sont plus enclines à gonfler que les smectites dioctaédriques (Slade *et al.* (1991)). Selon cette étude, plus la densité de charge est élevée, moins la smectite gonfle : les transitions entre états hydratés augmentent quand la densité de charge diminue parce que l'augmentation de la charge a pour conséquence de stabiliser les couches 1W et 2W vers des valeurs d'humidité relative plus faibles (Ferrage *et al.* (2007)). En effet, il semble que l'augmentation de la quantité d'eau liée à l'augmentation de la charge a lieu uniquement sur les surfaces externes en raison de la plus grande capacité d'hydratation des cations des sites externes par rapport à ceux des sites internes (Laird (1999)) et que l'augmentation de la charge favorise un ordre dans la distribution des cations interfoliaires (Ferrage *et al.* (2007)).

D'après Chiou et Rutherford (1997), la principale force motrice pour l'expansion des feuillets est la différence entre l'énergie de solvatation du cation interfoliaire et l'énergie de séparation des feuillets. La cohésion entre les feuillets augmente quand la charge augmente : il faut donc plus d'eau pour faire gonfler (Michot *et al.* (2005)).

Une récente étude (Ferrage *et al.* (2010)), s'appuyant sur des résultats de simulation et expérimentaux, montre que le nombre de cations interfoliaires ne semble pas influencer l'effondrement des feuillets. En revanche, pour une même épaisseur, les contenus en eau sont différents selon le nombre de cations : plus il y en a, plus il y a de molécules d'eau. A faible teneur en eau, l'effet de la déshydratation sur l'épaisseur est limité. On observe néanmoins une augmentation du désordre positionnel des molécules d'eau quand la quantité d'eau augmente. Quand on passe à des feuillets dihydratés, on constate que l'évolution de l'épaisseur est reliée à la teneur en eau. Les comportements des smectites hautes et basses charges sont très différents : les smectites hautes charges présentant une plus faible épaisseur à teneur en eau donnée. On a sûrement formation d'un réseau bien défini de molécules d'eau.

II.3. Densité de l'eau dans l'espace interfoliaire

Peu d'études (principalement Hawkins et Egelstaff (1980) ; Raynal et Jullien (2006)) ont été menées pour estimer la densité de l'eau interfoliaire bien qu'il soit généralement admis qu'elle est supérieure à la densité de l'eau pure, soit 1 g/cm^3. A partir d'études par diffraction de neutrons, Hawkins et Egelstaff (1980) ont constaté que le diffractogramme de l'argile hydratée ne pouvait pas s'expliquer par une combinaison linéaire entre les courbes de l'argile sèche et de l'eau pure : l'eau interfoliaire présenterait donc des propriétés différentes de celles de l'eau libre. En effet, sur la Figure 10 sont représentés les diffractogrammes de neutrons pour l'eau lourde et l'argile sèche ainsi que pour des argiles hydratées avec de l'eau lourde en différentes proportions. Les pointillés représentent les diffractogrammes expérimentaux obtenus tandis que les traits continus sont le résultat d'une combinaison linéaire entre les diffractogrammes de smectite sèche et d'eau lourde pure : on constate que les 2 courbes ne sont pas superposées. De plus, ils notent que la raie attribuée à l'eau est décalée sur le diffratogramme de l'argile hydratée par rapport à l'eau libre : ce décalage est expliqué par une augmentation de la densité de l'eau d'environ 5%, soit 1,05 g/cm^3.

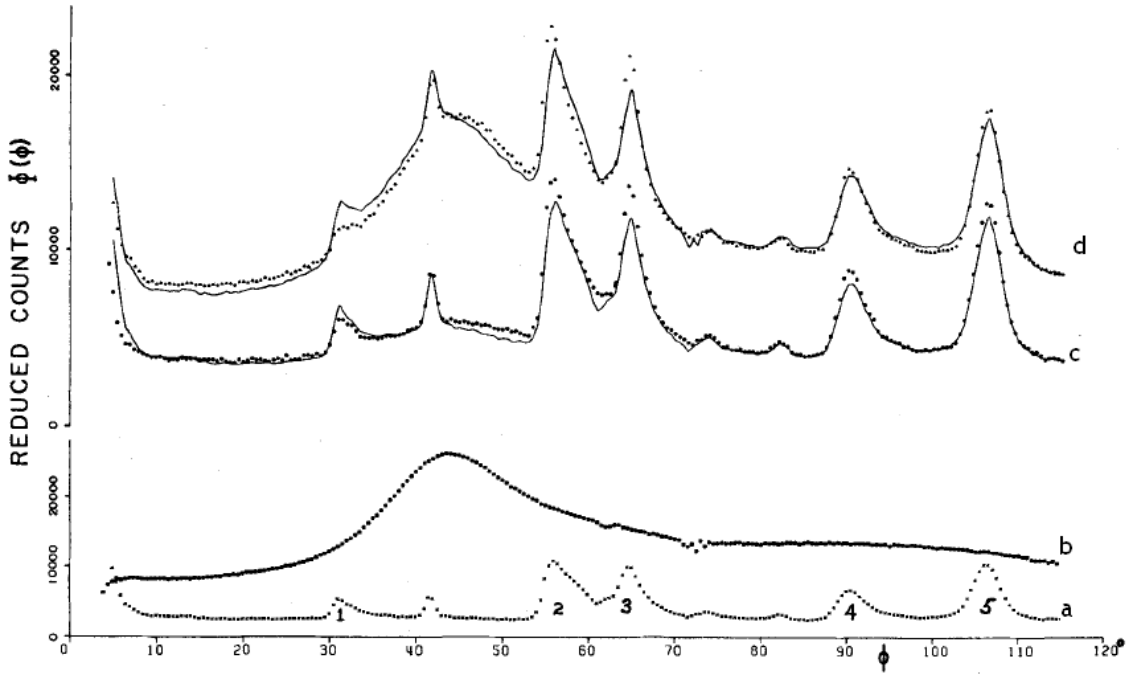


Figure 10 : Diffractogrammes de neutrons : a) smectite sèche, b) eau lourde pure, c) et d) respectivement des smectites hydratées avec 107 mg/g de D_2O et 533 mg/g, d'après Hawkins et Egelstaff (1980)

Raynal et Jullien (2006) ont mesuré par stéréopycnométrie à l'hélium le volume d'échantillon en fonction de l'hydratation. Ils mesurent donc la densité de l'ensemble eau-argile ρ, c'est-à-dire le rapport de la masse totale (eau et argile) sur le volume. Sachant que la densité du solide (soit la densité des feuillets) doit rester constante au cours de l'hydratation, on en déduit qu'à teneur en eau nulle, $\rho = \rho_s$. Ils tracent donc la courbe $\rho = f(w)$ où w est le contenu en eau (Figure 11).

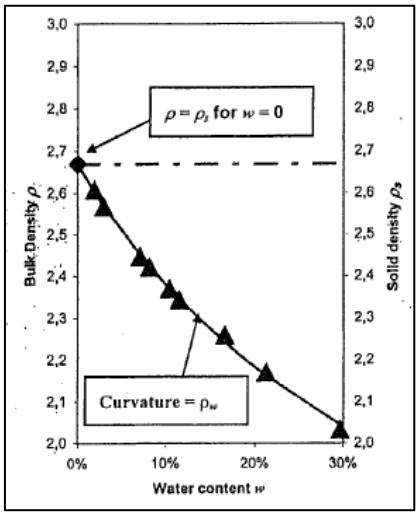


Figure 11 : Courbe de la densité ρ en fonction de la teneur en eau w (Raynal et Jullien (2006))

Grâce à l'équation : $\rho = \dfrac{1+w}{\dfrac{w}{\rho_w} + \dfrac{1}{\rho_s}}$, on peut déduire de cette courbe la valeur de ρ_w, densité de l'eau, parce qu'elle correspond à la courbure de la courbe. Ils trouvent des valeurs comprises entre 1,14 et 1,18 g/cm^3, les valeurs les plus élevées correspondant à des smectites dont le cation interfoliaire est Ca^{2+}, et les valeurs les plus faibles pour des smectites dont le cation est Na^+. Ils notent de plus que la nature de la smectite (beidellite ou montmorillonite) n'a pas d'influence significative sur la valeur de la densité de l'eau. L'augmentation de la densité de l'eau par rapport à l'eau libre a pour conséquence que la porosité pourra contenir moins d'eau : pour atteindre l'état saturé il faudra amener plus d'eau liquide à l'échantillon. Cette augmentation de densité de l'eau a été étudiée pour 7% < RH < 97%, au delà de cette valeur, l'eau a une densité de 1 g/cm^3.

Conclusion

Les smectites et les illites sont des minéraux que l'on rencontre fréquemment dans les sédiments. La propriété particulière de gonflement des smectites en fonction de l'hydratation en fait des matériaux d'intérêt pour de nombreuses applications industrielles. Dans le cadre de cette étude, c'est la diminution de volume molaire entraînée par la déshydratation et l'illitisation des smectites qui est au cœur de la problématique. En effet, l'ampleur de la variation de volumes molaires en fonction d'une part de la composition chimique et d'autre part de l'hydratation a été rarement étudiée. Acquérir ces données, permettra de pouvoir estimer les quantités d'eau relâchées en milieu géologique plus ou moins confiné.

CHAPITRE 2 :
Méthodologie / Matériels et méthodes

Chapitre 2 : Méthodologie/ Matériels et méthodes

Le but de ce travail est d'estimer les surpressions générées par la déshydratation des smectites lors de l'enfouissement et de déterminer si ces valeurs sont significatives par rapport aux mesures effectuées sur le terrain ou calculées. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons choisi d'opérer en plusieurs étapes :

- tout d'abord, acquérir des données de volumes molaires de smectites et d'illites en fonction de la composition chimique et de l'hydratation. Pour cela, il convient donc d'avoir des échantillons parfaitement contraints en termes de composition chimique et de pureté : nous avons fait le choix de travailler sur des échantillons synthétiques, pour lesquels nous avons analysé d'une part la composition chimique et d'autre part les paramètres cristallographiques pour en déduire le volume molaire,
- ensuite, calculer les paramètres thermodynamiques des solutions solides au sein d'une gamme de compositions chimiques représentative des argiles que l'on peut rencontrer dans la nature,
- enfin, ces paramètres permettent de calculer les quantités d'eau relâchées pour différentes conditions et d'estimer les surpressions générées. Cette partie sera détaillée ultérieurement.

En résumé, la Figure 12 décrit la méthodologie globale que nous avons suivie lors de cette étude. Chaque étape sera détaillée dans la suite de ce manuscrit.

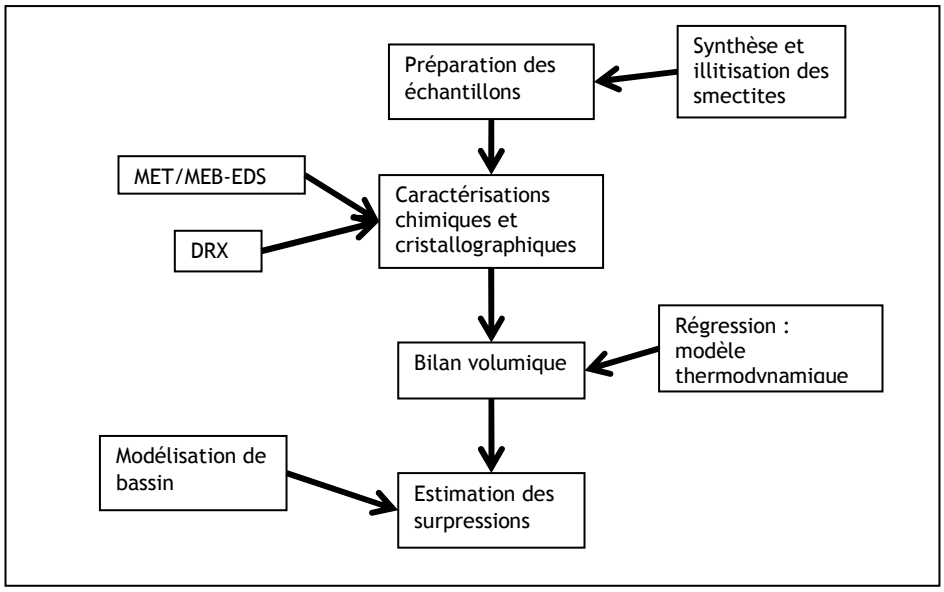


Figure 12 : Méthodologie suivie au cours de la thèse

I. Synthèses

I.1. Gamme de compositions chimiques

En vue de balayer une large gamme de compositions chimiques et de contrôler la pureté, nous avons décidé de travailler sur des smectites synthétiques. La gamme choisie est comprise entre les 3 pôles purs suivants :

- La pyrophyllite $Si_4Al_2\square O_{10}(OH)_2$
- La paragonite $[Si_3Al]Al_2NaO_{10}(OH)_2$
- La céladonite $Si_4[AlMg]NaO_{10}(OH)_2$

Les échantillons sont des solutions solides situées sur les segments binaires entre les trois pôles, par le biais des trois substitutions cationiques définies précédemment :

- Pyrophyllitique : entre la pyrophyllite et la paragonite
- Illitique : entre la pyrophyllite et la céladonite
- Tschermak : entre la paragonite et la céladonite

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des échantillons de smectites dioctaédriques sodiques et calciques et à des illites potassiques, non ferreuses. La formule structurale générale de ces échantillons est donc : $M^{\alpha+}_{\frac{x-z}{\alpha}}[Si_{4-x+y}Al_{x-y}][Al_{2-y+z}Mg_{y-z}]O_{10}(OH)_2$ avec : M = Na^+, K^+ ou Ca^{2+} et α = 1 pour Na^+ et K^+ et 2 pour Ca^{2+}.

La Figure 13 représente la position de la gamme considérée au sein d'un diagramme ternaire dont les pôles sont :

- M^+ : qui représente la contribution des cations interfoliaires (Na^+, K^+ ou Ca^{2+}), avec $M^+ = Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+}$
- 4Si : qui représente la contribution des Si^{4+} situés en site tétraédrique, avec $4Si = \frac{Si^{4+}}{4}$
- R^{2+} : qui représente la contribution des cations divalents (dans notre cas Mg^{2+}) en site octaédrique, avec $R^{2+} = Mg^{2+}$.

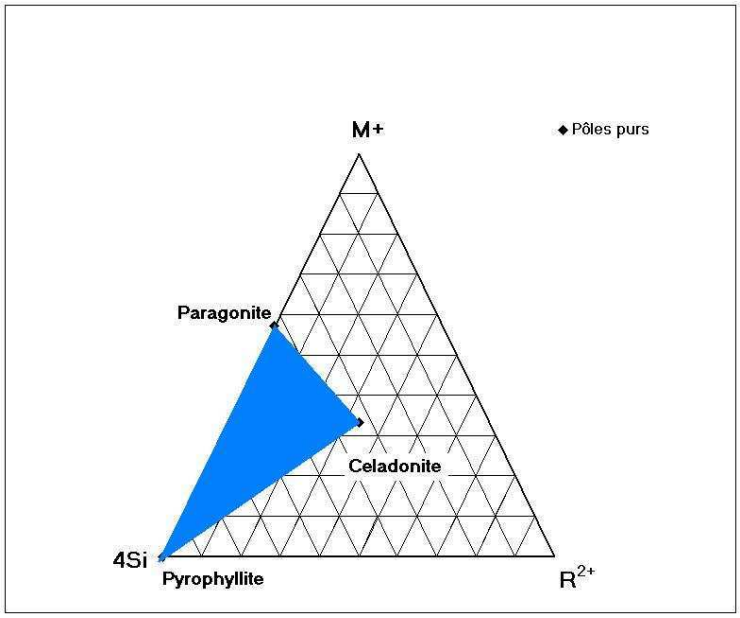


Figure 13 : Gamme de compositions chimiques des smectites étudiées

I.2. État de l'art des synthèses de smectites

Les smectites sont des matériaux qui peuvent être synthétisés par différentes méthodes : en conditions hydrothermales, à basses température et pression, par transformation de matériaux préexistants et à très hautes température et pression. La technique prédominante pour les synthétiser est la voie hydrothermale. En effet, c'est celle qui permet d'obtenir les produits les mieux cristallisés et les plus purs possibles, c'est donc la plus étudiée. C'est pourquoi nous nous intéresserons en particulier à cette voie, privilégiée dans le domaine industriel.

I.2.1. Synthèses hydrothermales

Cette synthèse s'effectue en deux étapes : on place un solide de départ, classiquement un gel formé à partir de nitrates (Hamilton et Henderson (1968)) ou à partir de chlorures (Decarreau (1980)), dans des autoclaves à pression et température données.

I.2.1.1. Produits de départ

Hamilton et Henderson (1968) ont mis au point une technique permettant de synthétiser des gels silicatés par voie sol-gel, servant de précurseurs aux synthèses de smectites par exemple. C'est une méthode par coprécipitation qui réside en la capacité d'un

des constituants à former un gel (dans le cas le plus courant, le TEOS, tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$, qui sert aussi de source de silicium) afin d'emprisonner les autres cations dans la structure du gel. Ce gel doit être synthétisé de manière stœchiométrique car on considère que la composition chimique finale du gel sera celle de la smectite voulue. Sa composition dépend uniquement de la précision de la pesée et de la pureté des composés chimiques utilisés. Le gel obtenu est très réactif et permet donc d'obtenir facilement un édifice cristallin. Le protocole est le suivant : tout d'abord on dissout dans de l'acide nitrique toutes les poudres (sources des cations autres que Si^{4+}), on ajoute ensuite l'éthanol qui servira à diluer le TEOS ainsi que le TEOS puis on fait précipiter en milieu basique avec de l'ammoniaque par hydrolyse condensation. Afin d'éliminer le NO_2, on chauffe au bec bunsen puis on passe au four pendant une nuit à 1000℃.

Certains auteurs (Luth et Ingamells (1965) ; Yanagisawa *et al.* (1995)) ont utilisé une autre source de silice : à la place du TEOS, ils ont employé une solution de silice colloïdale. Cette différence peut entraîner des variations dans la structure du gel ainsi que dans le mécanisme de cristallisation et dans la morphologie finale de la smectite. Le gel obtenu ainsi est très réactif et l'étape de broyage semble être très importante pour finaliser la cristallisation. En effet, le gel issu de cette source de silice, forme facilement des agrégats qui gênent la cristallisation.

Le type de gel le plus couramment utilisé est celui formé par voie sol-gel (Hamilton et Henderson (1968)). En effet, il permet d'obtenir un produit de départ qui ne contient ni chlore ni nitrates.

I.2.1.2. Conditions hydrothermales

Une fois le produit de départ obtenu, il s'agit de le faire cristalliser dans des autoclaves, afin d'obtenir le matériau recherché.

La principale difficulté de cette voie est d'identifier avec précision les paramètres temps, température, pression ainsi que la nature de solution aqueuse mise en présence du gel. De nombreuses études (résumées par Kloprogge *et al.* (1999) et Zhang *et al.* (2010)) ont été effectuées sur le champ de stabilité des smectites. Il se situe entre 270 et 470℃ et 0 et 300 MPa. Malheureusement, d'autres phases (kaolinite, paragonite, quartz...) peuvent se former dans ces gammes de températures et de pressions et donc empêcher le contrôle de la composition chimique.

Les conditions de synthèse optimales observées par les différents auteurs sont résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résumé des conditions de synthèse optimales

Auteurs	Conditions	Produits
Suquet *et al.* (1977)[1]	450℃, 150 MPa, 15 jours, 55% d'eau	saponite
Torii et Iwasaki (1986) ; Torii et Iwasaki (1987)[2]	150-250℃, P_{H_2O}, 1 jour	smectites trioctaédriques
Kloprogge *et al.* (1990a)[1]	350℃, 100 MPa, 5 jours, pH 10 (NaOH 50%)	Na-beidellite, quartz, mulite, cristobalite
Kloprogge *et al.* (1990b)[1]	350-400℃, 20-100 MPa, 7 jours	Na-beidellite, paragonite
Nakazawa *et al.* (1991)	250-475℃, 100 MPa	Montmorillonite, beidellite, cristobalite, quartz, produits amorphes
Yamada *et al.* (1991)[1]	350-400℃, 100 MPa, 8 jours, 50%eau	montmorillonite, beidellite, saponite, kaolinite, paragonite, produits amorphes
Grauby (1993)[1]	200-250℃, 1,6-3,8 MPa, 15-60 jours, pH9-10 (solution tampon)	beidellite et saponite
Kloprogge *et al.* (1993b)	20-500 MPa, 375-475℃, 10 jours	Na-beidellite, kaolinite, quartz, paragonite
Kloprogge *et al.* (1993a) ; Kloprogge *et al.* (1994a) ; Kloprogge *et al.* (1994b)	125-280℃, P_{H_2O}, 72h	Mg-saponite, NH_4-saponite
Yanagisawa *et al.* (1995)[2]	350-450℃, P_{H_2O}, quelques jours en présence d'eau	Kaolinite, Na-beidellite
Kloprogge et Vogels (1995)[1]	250-350℃, 100 MPa, 7 jours	NH_4-beidellite, H^+-beidellite, produits amorphes
Yanagisawa *et al.* (1996)[1]	250-350℃, P_{H_2O}, 3 jours, solution NaOH	Na-beidellite
Vogels *et al.* (1997)	200℃, P_{H_2O}, 16h	NH_4-saponite
Nagase *et al.* (1999)[1]	100-200℃, 24h	Fe-montmorillonite
Reinholdt *et al.* (2001)[1]	220℃, P_{H_2O}, pH 5,5	Montmorillonite, kaolinite, silice amorphe

Jaber *et al.* (2005)[1]	Température ambiante, 24h	Talc, saponite, pyrophyllite, beidellite, montmorillonite
Higashi *et al.* (2007)	175℃, 72h	Mn-saponite, Mn-hectorite, Mn-st evensite
Jaber et Miehé-Brendlé (2008)[1]	220-300℃, 100 MPa, 7-15 jours, pH basique	Li-hectorite/beidellite/montmorillonite/saponite
Lantenois *et al.* (2008a)[1]	320℃, 120 MPa, 15 jours, 50%eau	Na-montmorillonite
Lantenois *et al.* (2008b)[1]	350℃, 25 MPa, 15 jours	beidellite, kaolinite, paragonite
Le Forestier *et al.* (2010)[1]	350℃, 120 MPa, 28 jours	Montmorillonite
Vicente *et al.* (2010)	220℃, pH7, radiation aux microondes pendant 6h	saponite

[1] Synthèses à partir de gels issus de la voie sol-gel ; [2] Synthèses à partir de gels issus de la solution colloïdale.

On observe dans certains cas, en fin de synthèse, la présence de gel résiduel amorphe. Pour l'éliminer, les auteurs (Kloprogge (1998) ; Vigier *et al.* (2008) ; Lantenois *et al.* (2008a)) préconisent une sélection granulométrique du produit en excluant les fractions supérieures à 2 µm.

I.2.1.3. Influence des paramètres de synthèse

Harder (1972) ; De Kimpe (1976) ; Kloprogge *et al.* (1990a) ; Yamada *et al.* (1991) ; Grauby (1993) ; Kloprogge *et al.* (1993b) ; Kloprogge (1998) ; Jaber et Miehé-Brendlé (2008) s'accordent à dire que le degré de cristallinité et la pureté du produit final dépendent principalement du pH de la solution introduite lors du passage à l'autoclave, de la température et du temps. Il semblerait qu'introduire une solution basique, typiquement de l'ordre de pH 9 à 11, permettrait d'améliorer la cristallinité et la pureté de la smectite, notamment en ce qui concerne les beidellites. Généralement la solution basique introduite est une solution diluée de NaOH, elle sert également à maintenir la teneur en ions Na^+ dans la smectite, afin qu'ils ne partent pas en solution. Pour ce qui est de l'influence de la température, elle sert principalement à accélérer la réaction, tant que l'on reste dans le domaine de stabilité des smectites, soit entre 270 et 450℃ environ. En effet, au-delà et en-deçà de ces températures, il y a formation d'autres phases, comme nous l'avons vu précédemment. La température de cristallisation influe aussi sur le caractère di ou

trioctaédrique de la smectite : les smectites dioctaédriques requièrent des températures plus élevées que les smectites trioctaédriques. Il a également été observé que plus la durée de la synthèse est grande plus le produit final est cristallisé : la quantité de gel résiduel est diminuée. Ces paramètres permettent de contrôler le caractère cis- ou trans-vacant des smectites (Lantenois *et al.* (2008b)) : une température et une pression plus élevées étant recommandées pour former des smectites trans-vacantes.

La présence de magnésium dans le gel favorise la formation de smectites, notamment à basse température (Harder (1972) ; Grauby (1993)) : des beidellites ont pu être synthétisées en l'absence de tampon grâce à l'utilisation de magnésium. La cristallisation de smectites alumineuses naturelles semble nécessiter la présence d'autres cations octaédriques. En effet, dans la nature, il n'existe pas de smectites purement alumineuses : les plus pures connues renferment une petite quantité de magnésium et de fer.

Le remplacement de l'anion OH^- par l'anion F^-, qui a la même taille et la même charge que le groupement hydroxyle, favorise la solubilisation du gel facilitant ainsi la synthèse de montmorillonites presque pures (Reinholdt *et al.* (2005) ; Jaber et Miehé-Brendlé (2008)).

I.2.1.4. Avantages et inconvénients

La synthèse en conditions hydrothermales permet d'obtenir assez rapidement, au maximum en un mois, des phases relativement pures et de composition chimique contrôlée. Cette voie permet également de synthétiser tous types de smectites, que ce soit des dioctaédriques ou des trioctaédriques.

La difficulté majeure de cette méthode de synthèse est de déterminer les bonnes conditions de température et de pression correspondant au type de minéral que l'on souhaite synthétiser.

I.2.2. Autres types de synthèses

I.2.2.1. Synthèses à basses température et pression

Il existe des méthodes de synthèse des smectites en conditions de faibles température et pression. Les deux principaux mécanismes sont :

1) La synthèse à partir de solutions diluées (Harder (1972) ; Harder (1974) ; Harder (1976)). Il s'agit de synthétiser des smectites trioctaédriques ferreuses à température ambiante voire plus faible. Le mécanisme est la chimisorption de la silice par des hydroxydes

de fer et d'aluminium, en utilisant une solution diluée de silice comme source de Si. Pour parvenir à synthétiser ce type de smectites, il faut contrôler le degré d'oxydation du fer, et donc travailler en conditions réductrices. Il s'avère que la présence de cations divalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) est nécessaire à la formation de ces smectites : la synthèse de smectites purement alumineuses ou contenant uniquement du Fe^{3+} par cette voie est donc exclue. En effet, Fe^{3+} et Al^{3+} précipitent et forment très rapidement, respectivement, de la goethite FeOOH et de la boehmite AlOOH.

2) L'évolution de gels silicométalliques (Decarreau (1980) ; Decarreau (1981) ; Decarreau et Bonnin (1986) ; Decarreau *et al.* (1987)). Il s'agit de former un gel précurseur à la synthèse de smectites à partir de coprécipités silicomagnésiens en milieu chlorures ou sulfates. La réaction de précipitation totale est, en milieu chlorure : $4SiO_2Na_2O + 3MgCl_2 + 2HCl \rightarrow Si_4Mg_3O_{11}(nH_2O) + 8NaCl + H_2O$. On dissout le silicate de sodium dans du chlorure (ou du sulfate) de magnésium et en présence d'acide chlorhydrique (ou sulfurique). En faisant varier les volumes introduits, on peut arriver à différents produits avec des rapports Si/Mg variables. Ce gel est ensuite soumis à des températures de l'ordre de 3 à 90℃ et à la pression de l'eau pour donner des smectites. Grâce à cette voie, on obtient aisément des smectites trioctaédriques mais difficilement des smectites dioctaédriques.

Dans des conditions de faibles température et pression, on peut donc synthétiser de deux manières différentes des smectites trioctaédriques. Mais ces conditions semblent peu appropriées à la synthèse de smectites dioctaédriques, a fortiori à des smectites purement alumineuses ou ferreuses.

Récemment, certains auteurs (Yao *et al.* (2005) ; Vicente *et al.* (2010)) se sont intéressés à l'utilisation de microondes pour accélérer ou remplacer le vieillissement hydrothermal et permettre la synthèse à plus faibles température et pression. Les échantillons obtenus par cette voie semblent présenter une CEC supérieure à celle des échantillons préparés par la voie hydrothermale classique.

I.2.2.2. Synthèses à très hautes température et pression

Certains auteurs (Yamada *et al.* (1994a) ; Yamada *et al.* (1994b)) ont synthétisé des smectites à hautes température et pression (> 700℃ et >1 GPa. Avec le même matériau de départ que pour la synthèse hydrothermale (Yamada *et al.* (1991)), ils ont obtenu des smectites en appliquant des températures comprises entre 700 et 1600℃ et des pressions

comprises entre 1 et 5,5 GPa, pendant 1 à 150 min. Les matériaux obtenus n'étaient pas purs et contenaient des phases parasites comme de la coesite ou de la jadéite, ainsi que du gel résiduel. Ils ont noté que plus on augmente la température de synthèse, plus la quantité de smectite obtenue était élevée.

Ils ont également pu prouver que, comme pour les synthèses en conditions hydrothermales, il était très difficile d'obtenir des smectites en l'absence de magnésium dans le composé de départ. En effet, le mécanisme de formation semble commencer par la formation de feuillets brucitiques auxquels s'accrochent les feuillets silicatés.

Les synthèses de smectites à hautes température et pression sont assez peu pratiquées en raison de la faible pureté des produits obtenus et de la complexité à mettre en œuvre le dispositif, en comparaison des synthèses en conditions hydrothermales.

I.2.2.3. Synthèses par transformation de matériaux synthétiques ou naturels

Il s'agit de former des phyllosilicates par altération de matériaux préexistants, reproduisant la néoformation d'argiles dans la nature. Il s'avère que quel que soit le matériau de départ (résumé par Grauby (1993)), cette méthode ne permet d'obtenir que des smectites trioctaédriques. Les trois principaux inconvénients sont : tout d'abord, le manque d'homogénéité du matériau de départ, ensuite la difficulté à contrôler la composition chimique du phyllosilicate final, et enfin, la médiocre cristallinité du produit obtenu.

I.3. Choix de la méthode et description du protocole

Pour réaliser nos échantillons sodiques de la façon la plus efficace possible, c'est-à-dire une méthode systématique, rapide et peu coûteuse, nous avons choisi la méthode hydrothermale, qui nous permet de plus de compter sur une littérature abondante. La technique est relativement simple : il s'agit de synthétiser un gel de même composition cationique que la smectite que l'on veut obtenir à la fin. Ce gel est ensuite placé en conditions hydrothermales afin de cristalliser.

I.3.1 Synthèse du gel

Le constituant qui permet la gélification du système est le TEOS (tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$), Rectapur VWR, il sert également de source de silicium. En effet, pour une smectite de composition donnée, chaque élément sera introduit dans le système de manière

stœchiométrique par voie humide. Pour les autres éléments (magnésium, sodium, aluminium), nous avons utilisé des carbonates, oxydes ou nitrates. Ces espèces doivent être les plus pures et les plus anhydres possibles, afin d'obtenir une grande précision sur la pesée et donc sur la quantité introduite.

Cette synthèse s'effectue en six étapes :

1. Tout d'abord, les oxydes, carbonates et nitrates sont dissous dans de l'acide nitrique fumant (AnalaR Normapur 69% VWR) afin de transformer tous ces composés en nitrates.
2. Ensuite, on ajoute de l'éthanol absolu (AnalaR Normapur VWR), qui permettra de diluer le TEOS et d'éviter des phénomènes de polycondensation.
3. On introduit le TEOS.
4. On fait précipiter le TEOS en milieu basique avec de l'ammoniac (25% Ensure Merckx). On a alors les étapes classiques d'hydrolyse : $Si(OEt)_4 + 4H_2O \rightarrow SiOH + 4EtOH$ puis de condensation : $Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 4H_2O$.
5. Afin d'éliminer le NO_2, on chauffe au bec Bunsen.
6. Enfin, on place au four pendant une nuit pour finir d'éliminer l'eau.

A l'issue de cette étape, on obtient un gel de silice dans lequel sont emprisonnés les autres éléments. La composition chimique de ce gel correspond aux quantités introduites au départ et donc à la smectite que l'on souhaite obtenir.

I.3.2. Cristallisation

Après avoir synthétisé ce gel, il reste à le faire cristalliser. Pour cela, on procède à une traitement en conditions hydrothermales, dans un autoclave (Figure 14).

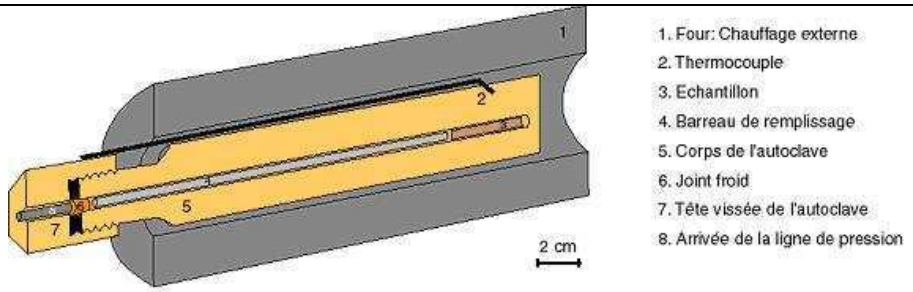


Figure 14 : Autoclave

Tout d'abord, le gel obtenu est broyé et placé dans des tubes en or de 5 mm de diamètre, inertes chimiquement donc non susceptibles d'introduire des impuretés dans le

milieu, et ductiles donc capables de transmettre la pression exercée sur lui au mélange réactionnel. Ces tubes sont ensuite soudés par ultrasons et placés dans l'autoclave. On peut placer jusqu'à deux tubes par autoclave. La pression est générée par injection d'eau dans l'autoclave et les pressions dans les autoclaves sont mesurées par mesure directe.

Nous avons dû identifier les paramètres temps, température, pression, nature du fluide présent et rapport solide/solution. Pour cela nous avons mené plusieurs campagnes (Tableau 9) :

Tableau 9 : Différentes campagnes de synthèses de smectites

Conditions de synthèses	**t = 10 jours P = 5000 bar T = 450℃**	**t = 5 jours P = 5000 bar T = 450℃**	**t = 5 jours P = 1000 bar T = 300℃ +NaOH**	**t = 15 jours P = 2000 bar T = 300℃ +30wt% d'eau**	**t = 20 jours P = 2000 bar T = 350℃ +20wt% NaOH (pH9)**
Phases obtenues	- Smectite - Quartz - Kaolinite - Pyrophyllite	- Smectite - Quartz - Brucite - Pyrophyllite	- Smectite - Gel - Kaolinite - Mullite - Paragonite	- Smectite - Mullite - Pyrophyllite	- Smectite

Les conditions optimales que nous avons trouvées sont donc les suivantes :

- T = 350℃
- P = 2000 bar
- t = 20 jours
- en présence de 20% en masse d'une solution de NaOH à pH = 9

I.3.3. Échanges cationiques

En vue d'obtenir des échantillons calciques nous avons procédé à des échanges cationiques. Il s'agit d'échanger le cation interfoliaire, dans notre cas Na^+, par un autre, ici Ca^{2+}. Cet échange est possible du fait de la plus grande affinité du Ca^{2+} avec l'espace interfoliaire de la smectite, en effet les cations divalents sont acceptés préférentiellement dans l'espace interfoliaire par rapport aux cations monovalents. Pour cela, on place l'échantillon de smectite sodique en présence d'une solution de $CaCl_2$ à 1 mol/L sous agitation pendant une demie journée. Le mélange est ensuite centrifugé afin de récupérer

l'échantillon et de changer la solution avec une nouvelle solution de $CaCl_2$. Cette opération est réitérée 3 fois. A l'issue de ces bains, on centrifuge de nouveau et on remplace la solution de $CaCl_2$ par de l'eau pure afin d'éliminer toute trace de chlorure dans l'échantillon. Pour s'en assurer, on effectue un test au nitrate d'argent ($AgNO_3$) (Méthode de Charpentier-Volhard) : s'il y a formation d'un précipité blanc d'AgCl qui noircit à la lumière, le test est positif, cela signifie qu'il reste des chlorures, il faut donc continuer les rinçages jusqu'à ce que le test soit négatif. L'échantillon est ensuite mis à sécher à l'étuve à 50℃ pendant une nuit.

I.4. Synthèses des illites

Pour synthétiser des illites on peut procéder de deux façons différentes :

- on peut choisir de suivre le même type de protocole que pour les smectites, c'est-à-dire cristalliser un gel en conditions hydrothermales,
- on peut également illitiser des smectites naturelles ou synthétiques.

La technique la plus simple reste la deuxième étant donné que dans des conditions hydrothermales, même avec un gel stœchiométrique, on a tendance à synthétiser préférentiellement d'autres phases que des illites. L'illitisation des smectites est influencée très fortement par la température. En effet, dans la nature on observe que plus la profondeur augmente plus la proportion d'illites augmente et l'augmentation de la profondeur est directement reliée à l'augmentation de la température (Perry et Hower (1970)). L'autre facteur important est la disponibilité en potassium (Whitney (1992) ; Huang *et al.* (1993)). Dans la nature, celui-ci provient généralement des feldspaths potassiques ou de la dissolution de micas ou de smectites potassiques (Hower *et al.* (1976)).

Dans le cadre des illitisations en laboratoire, nous avons dû déterminer les paramètres optimaux de synthèse : le temps, la température, la pression, la nature de la source de K^+ et le ratio fluide/roche, en nous basant sur les travaux de Whitney (1990) et Whitney (1992). Pour cela nous avons mené de grandes campagnes de tests dont les résultats sont exprimés dans le tableau suivant (Tableau 10). La smectite naturelle utilisée est une montmorillonite naturelle qui provient de Libye dont on dispose en grandes quantités au laboratoire. Elle est pratiquement pure et contient de faibles proportions de quartz et de calcite. Sa composition chimique a été déterminée par spectroscopie infrarouge (rapport interne IFP Kohler et Parra (2008) ; Guichet *et al.* (2008)) : $[Si_{3.99}Al_{0.01}][Al_{1.67}Fe^{2+}_{0.02}Fe^{3+}_{0.01}Mg_{0.3}]Na_{0.26}O_{10}(OH)_2$. Cette smectite a été échangée au Na^+ et

au Ca^{2+}, selon le protocole décrit précédemment, afin d'obtenir avec certitude une smectite monoionique.

Tableau 10 : Différentes campagnes d'illitisation

Type de smectite de départ	T(℃)	P(bar)	t (jours)	Source de K^+	Ajout de grains de quartz ?	Rapport smectite/ eau	Rapport smectite /K	Phases
Naturelle monoionique (Na^+ ou Ca^{2+})	450	1000 à 3000	7	KOH	Avec et sans	Entre 10:1 et 100:1	Large excès de KOH	- Sanidine $KAlSi_3O_8$ - Muscovite $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ - Quartz/Calcite - Phlogopite $KMg(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ - Kalsilite $KAlSiO_4$
Naturelle monoionique (Na^+ ou Ca^{2+})	450	2000	3 à 5	KOH	oui	Entre 50:1 et 100:1	Large excès de KOH	- Smectite résiduelle - Illite - Kalsilite - Sanidine - Muscovite - Microcline $KAlSi_3O_8$
Naturelle monoionique (Na^+ ou Ca^{2+}) et synthétique Na^+	200	200	21	KOH	oui	50:1	Large excès de KOH	- Smectite résiduelle - Quartz - Kalsilite
Naturelle Na^+	450	1000	3 à 5	KCl	non	1:1	1:1 à 2:1	-Illite - KCl - Sanidine
Synthétique Na^+	450	1000	3	KCl	non	1:1	1:1	Illite + KCl

Les conditions optimales que nous avons identifiées sont donc les suivantes :

- T = 450℃
- P = 1000 bar

- t = 3 jours
- ratio massique smectite:eau:KCl de 1:1:1

Cependant, avec de telles quantités de KCl introduites, le produit final est un mélange d'illite et de KCl. Il convient donc de rincer les échantillons. Pour cela, il suffit de placer l'échantillon sur un filtre Büchner et de rincer à l'eau sous aspiration. On laisse ensuite sécher.

Ces conditions permettent d'illitiser des smectites sodiques contenant peu ou pas de Mg^{2+} en site octaédrique. En effet, les illites ayant une charge supérieure aux smectites, elles ne comportent que peu de cations divalents en sites octaédriques.

En résumé sur la synthèse et l'illitisation des smectites

Le fait de travailler sur des échantillons synthétiques permet de se porter garant de leur pureté et de leur composition chimique. Les smectites sodiques peuvent être synthétisées par différentes voies et la plus couramment mise en œuvre est la voie hydrothermale qui consiste à faire cristalliser un gel de la composition chimique de la smectite que l'on veut avoir. Ce gel est constitué par les cations nécessaires et l'élément gélifiant est le TEOS (tétraétoxysilane) qui est également la source de Si^{4+}. Cette technique permet d'obtenir des échantillons dans une large gamme de compositions chimiques. Il faut ensuite faire cristalliser ce gel. Après des campagnes de tests, nous sommes arrivés à trouver les conditions optimales : 350°C, 2000 bar, pendant 20 jours en présence de 20wt% d'une solution de NaOH à pH9.

Pour obtenir des smectites calciques nous avons procédé par échange cationique des échantillons sodiques : ils sont mis en présence d'une solution de $CaCl_2$ et étant donné la plus grande affinité du Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire par rapport au Na^{+}, les cations s'échangent et la smectite devient calcique.

Les illites peuvent s'obtenir soit en partant d'un gel soit en illitisant des smectites. C'est cette deuxième voie que nous avons suivie. Nous avons identifié les conditions optimales pour illitiser des smectites ne contenant pas ou peu de Mg^{2+} : 450°C, 1000 bar pendant 3 jours avec un ratio smectite:KCl:eau de 1:1:1 en masse.

II. Caractérisation chimique par MEB-EDS

La technique que nous avons choisie pour déterminer la composition chimique de nos échantillons est la microscopie électronique à balayage munie d'une sonde d'analyses par spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-EDS), permettant ainsi d'avoir des analyses ponctuelles à l'échelle d'un grain. Cette méthode n'est normalement pas quantitative mais nous l'avons validée en comparant nos résultats avec des analyses effectuées sur les mêmes échantillons au microscope électronique en transmission muni d'une sonde EDS (MET-EDS) préalablement calibré sur des analyses microsondes pour le cas des phyllosilicates au cours d'une autre thèse au sein de notre laboratoire (Bourdelle (2011) ; Bourdelle et al. (2012)).

II.1. Appareillage et protocole

II.1.1. Appareillage

II.1.1.1 MEB

Le microscope électronique à balayage est un EVO MA 10 (Carl Zeiss).Il appartient au département Géochimie d'IFP-Énergies Nouvelles. La haute tension est fixée à 15 kV et l'intensité de la sonde à 800 pA. Le temps de comptage est de 10 s. Les échantillons sont métallisés au Carbone.

II.1.1.2. MET

Le microscope électronique en transmission utilisé est un MET-EDS JEOL 2100-F, qui appartient au département Physique et Analyses d'IFP-Énergies Nouvelles. Les paramètres utilisés sont ceux optimisés par Franck Bourdelle au cours de sa thèse (Bourdelle (2011)). L'intensité du faisceau est de 200 kV, pour une densité de courant de 1.3 pA/cm². L'angle du détecteur est de 32°. L'échantil lon est incliné de 7° pour augmenter l'intensité du signal. La taille de spot est d'environ 1nm et il est défocalisé à 50 nm. Le temps de comptage est de 60s avec un temps mort inférieur à 15%.

II.1.2. Protocoles

II.1.2.1 MEB

Nous avons testé deux types de préparation pour les échantillons au MEB. Le premier est une imprégnation de l'échantillon dans une résine afin de former une pastille. Pour cela il faut placer l'échantillon au fond d'un moule et couler de la colle ainsi qu'un durcisseur (Geofix, de la marque ESCIL). Il faut ensuite faire dégazer sous vide et laisser sécher plusieurs jours. Ensuite, on découpe une rondelle et on polit afin d'obtenir une surface parfaitement lisse. Le second type de préparation est un saupoudrage d'échantillon sur un ruban adhésif carboné collé sur un porte-échantillon. Cette deuxième méthode a l'avantage d'être très rapide à mettre en œuvre mais impose donc de faire les mesures de composition chimique sur une surface granuleuse.

II.1.2.2. MET

Les échantillons pour le MET ont été préparés par imprégnation dans une résine puis découpés par ultramicrotomie (UMT). C'est une technique de découpe de haute précision puisque l'on peut réaliser des tranches de 60 à 100 nm d'épaisseur. Le couteau est en diamant et le contrôle se fait grâce à des lunettes binoculaires. L'échantillon découpé est recueilli dans l'eau puis déposé sur la grille MET. On utilise une résine (London Resin White (LRW), Agar) et le solvant est l'éthanol. Cette résine se solidifie avec la température : il faut donc laisser l'échantillon pendant plusieurs jours à 60℃. On découpe ensuite une rondelle qui sera à son tour découpée en forme de fin trapèze grâce à l'ultramicrotome.

II.2. Validation de la méthode

Afin de la valider méthode de détermination de la formule structurale de nos échantillons par MEB-EDS nous avons choisi de procéder de la manière suivante : tout d'abord nous avons déterminé les formules structurales de standards commerciaux d'albite, de forsterite, d'olivine, d'orthoclase et de diopside par MEB-EDS et les avons comparés aux formules obtenues par microsonde (Figure 15). Ceci montre une forte adéquation entre les deux méthodes puisque tous les points sont alignés sur la droite 1:1.

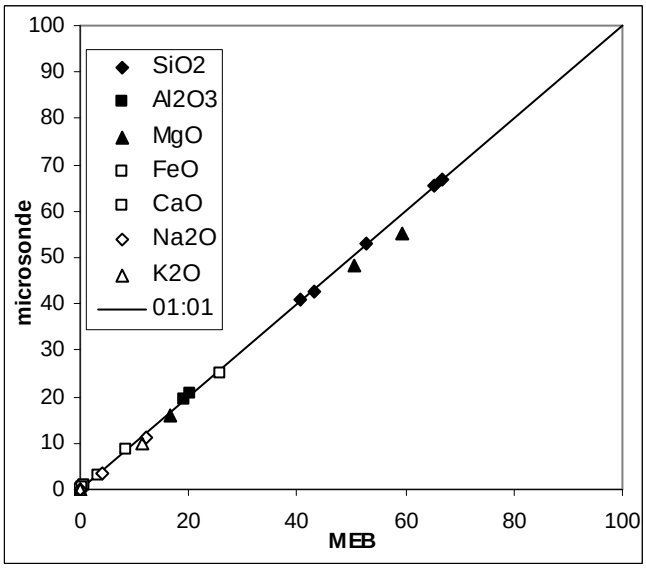


Figure 15 : Comparaison des résultats de microsonde et de MEB-EDS par poids d'oxydes pour les 5 minéraux commerciaux

Ensuite, nous avons sélectionné 3 smectites naturelles de référence, dont les compositions chimiques sont bien connues dans la littérature, et nous les avons analysées d'une part avec le MET calibré précédemment et d'autre part avec le MEB. Les smectites choisies sont : une Na-montmorillonite du Wyoming de la Clay Minerals Society (SWy2), une Ca-montmorillonite d'Arizona de la CMS (SAz-2) et une smectite de Camp Bertaux dont nous disposons au laboratoire. Cette étude nous a permis également de comparer deux types de préparation des échantillons pour le MEB, détaillés dans la partie précédente : d'une part le dépôt-poudre sur ruban adhésif carboné et d'autre part l'imprégnation de poudre dans la résine pour former une pastille polie. Les échantillons analysés au MET ont été préparés par enrobage dans une résine et découpe UMT. Les résultats de formules structurales pour chaque échantillon ont été comparés avec des données recensées dans la littérature. Les formules structurales de ces smectites ont été calculées sur la base de 11 oxygènes, les analyses ayant été filtrées selon les critères définis par Vidal et Parra (2000) ; Vidal *et al.* (2001) et Parra *et al.* (2002) permettant d'éliminer les analyses aberrantes. Les tableaux suivants montrent les résultats obtenus (Tableau 11, Tableau 12 et Tableau 13).

Tableau 11 : Résultats de formules structurales pour SWy-2

SWy-2		Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
MEB (dépôt-poudre)	Moyenne	3.98	1.61	0.21	0.28	0.03	0.23	0.01
	Écart-type	0.06	0.07	0.05	0.04	0.02	0.05	0.02
MEB (imprégnation)	Moyenne	4.02	1.58	0.18	0.25	0.05	0.17	0.02
	Écart-type	0.06	0.08	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05
Données de la littérature	Lantenois *et al.* (2008a)	3.95	1.61	0.21	0.23	0.05	0.14	0.01
	Mermut et Cano (2001)	3.91	1.65	0.23	0.28	0.08	0.18	0.02

Tableau 12 : Résultats de formules structurales pour SAz-2

SAz-2		Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
MEB (dépôt poudre)	Moyenne	4.01	1.40	0.08	0.58	0.23	0.002	0.000
	Écart-type	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.01	0.003
MEB[(1)] (imprégnation)	Moyenne	3.86	1.69	0.046	0.57	0.08	0.04	0.07
	Écart-type	0.09	0.13	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05
MET	Moyenne	4.06	1.34	0.06	0.53	0.2	0.05	0.02
	Écart-type	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01
CMS	Madejova *et al.* (2000)	4	1.36	0.06	0.56	0.20	0.18	0.01

[(1)] Pollution à l'alumine lors du polissage

Tableau 13 : Résultats de formules structurales pour la smectite de Camp Berteaux

		Camp Berteaux						
		Si	**Al**	**Fe**	**Mg**	**Ca**	**Na**	**K**
MEB (imprégnation)	Moyenne	3.96	1.53	0.07	0.55	0.11	0.12	0.02
	Écart-type	0.09	0.11	0.08	0.06	0.07	0.12	0.04
MET(1)	Moyenne	4.07	1.47	0.08	0.45	0.08	0.04	0.01
	Écart-type	0.05	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01

Pour les trois échantillons, quelle que soit la méthode de préparation utilisée pour le MEB nous retrouvons des compositions très proches avec des dispersions faibles, de l'ordre de 1 à 10%. Par ailleurs, ces dispersions d'analyses sont du même ordre de grandeur quelle que soit la méthode d'analyse employée, MEB ou MET. C'est pourquoi, par la suite, nous avons analysé tous nos échantillons au MEB avec une préparation de type dépôt-poudre sur le ruban adhésif carboné.

II.3. Précision de la mesure

Pour chaque élément de chaque échantillon nous avons calculé l'écart-type σ. La barre d'erreur correspond donc à une valeur de 2σ. Elle est généralement comprise entre 1 et 10% de la teneur.

En résumé sur la caractérisation chimique par MEB-EDS

Afin de déterminer la formule structurale de nos échantillons. nous avons procédé à des analyses par microscopie électronique à balayage munie d'une sonde dispersive en énergie (MEB-EDS). Cette méthode a été validée en comparant les résultats obtenus par MET-EDS. technique ayant été calibrée et validée pour les phyllosilicates au cours d'une thèse précédente au sein de notre laboratoire (Bourdelle (2011) ; Bourdelle *et al.* (2012)). Le MEB utilisé est un EVO MA 10 (Carl Zeiss) muni d'une sonde EDS. appartenant à IFP-Énergies Nouvelles. Chaque échantillon est préparé par une méthode qui consiste à déposer de la poudre sur un scotch carboné. puis il est métallisé au carbone. On effectue environ 150 analyses par échantillon en faisant des pointages manuels sur les zones d'intérêt. Les critères utilisés pour filtrer les analyses sont ceux décrits par Vidal et Parra (2000) ; Vidal *et al.* (2001) et Parra *et al.* (2002). L'erreur obtenue pour chaque élément est comprise entre 1 et 10% de sa teneur dans l'échantillon, ce qui est du même ordre de grandeur que pour des analyses effectuées au MET ou à la microsonde.

III. DRX – Méthode de Rietveld

III.1. Appareillage et protocoles

III.1.1 Appareillage

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical) appartement au département Géochimie d'IFP-Énergies Nouvelles. Le rayonnement utilisé est le doublet Kα du cuivre (λ = 1.541838Å) puis cette anode a été changée pour une anode au cobalt (λ = 1.79026Å), qui permet d'éviter la fluorescence du fer dans les échantillons à forte teneur (problématique rencontrée dans d'autres études au sein du département). Ce changement d'anode doit améliorer les résultats obtenus sur les calculs de volumes molaires car il augmente le rapport signal/bruit aux petits angles où sont exprimées les raies (001) et (002).

Les conditions opératoires sont les suivantes : pour l'anode au Cu : 40 mA et 45 kV et pour l'anode au Co : 50 mA et 30 kV. Ces paramètres sont dictés par le constructeur.

III.1.2. Les différentes configurations et les conditions d'analyse

Le diffractomètre utilisé permet d'analyser les échantillons avec trois configurations différentes.

Tout d'abord, on peut travailler sur poudre désorientée en mode θ-2θ en transmission: pour cela, l'échantillon est placé dans un capillaire de verre d'1 mm de diamètre, puis ce capillaire est fixé au porte-échantillon et mis en rotation sur lui-même. Le principal avantage de ce montage est le fait que l'on peut analyser des échantillons dont on ne dispose que d'une faible quantité (environ 30 mg). Dans ce mode, la source reste fixe alors que le détecteur tourne. Un autre avantage est que l'on minimise les effets d'orientation préférentielle des cristaux d'argile.

Le deuxième type de configuration est le mode θ-θ en réflexion : il s'agit de placer l'échantillon dans un porte-échantillon plan qui sera également mis en rotation. Nous avons utilisé ce système pour l'étude des smectites hydratées. En effet. pour des raisons pratiques, il était impossible d'employer des capillaires. Cependant, pour éviter que la smectite ne sèche au cours de l'acquisition du diffractogramme. nous avons utilisé un film polymère (en Kapton), qui est quasiment invisible aux rayons X et qui permet de maintenir un taux d'hydratation constant. Dans la pratique, le Kapton provoque l'apparition d'une raie très large mais peu intense vers 15-20°2 θ comme on peut le voir sur la Figure 16.

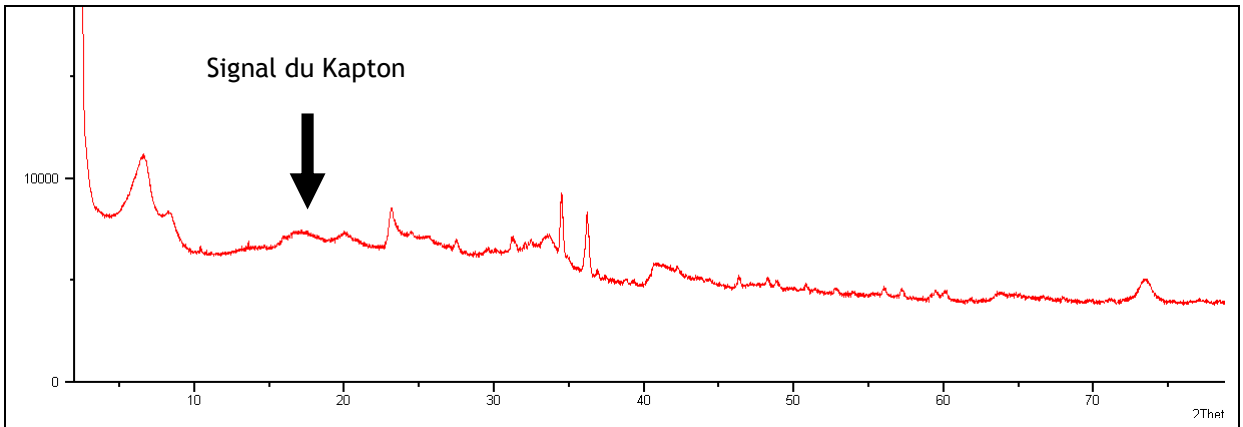


Figure 16: Diffractogramme d'une smectite recouverte d'un film de Kapton

On peut également analyser des échantillons orientés en mode θ-θ : alors que les deux premiers montages permettaient d'observer l'ensemble des raies, celui-ci permet de visualiser uniquement les raies (00l). Pour cela, il faut déposer une goutte d'une suspension de poudre dans l'eau sur une lame puis la laisser sécher à l'air libre, permettant ainsi aux plaquettes d'argile de déposer en s'orientant parallèlement à la plaque de verre. En général, cette expérience est suivie d'une autre au cours de laquelle on laisse la lame dans une étuve

saturée en éthylène glycol (molécule polaire plus grosse de la molécule d'eau), l'échange eau-éthylène glycol augmente l'espace interfoliaire des smectites et donc déplace les raies (00l) : la présence d'argile gonflante dans l'échantillon peut alors être vérifiée. Il suffit d'analyser les petits angles (entre 2 et 30°2 θ) parce qu'au delà les raies (00l) sont très peu intenses.

Les conditions d'analyses pour les trois configurations sont résumées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions d'analyses

		Transmission (capillaire)	Réflexion (poudre désorientée)	Réflexion (lame orientée)
Angle initial (°2 θ)		2	2	2
Angle final (°2 θ)		80	80	30
Pas de mesure (°2 θ)		0.017	0.017	0.017
Temps par pas (s)		204	204	204
Optique du faisceau incident	**Fentes de Soller (°)**	0.04	0.04	0.04
	Fente de divergence (°)	1/2	1/4	1/8
	Masque (mm)	non	10	15
	Fente antidiffusion (mm)	non	1/2	1/4
Optique du faisceau diffracté	**Fente antidiffusion (mm)**	5	5.5	5.5
	Fentes de Soller (°)	0.04	0.04	0.04
	Filtre K_β	non	Fe	Fe

III.1.3. Mode de préparation des échantillons en fonction des différents états d'hydratation

Nous avons vu précédemment que les smectites présentent différents états d'hydratation et que l'on passe de l'un à l'autre par palier. Il est donc possible de déterminer quelles sont les conditions dans lesquelles il nous faudra nous placer pour obtenir chaque état discret d'hydratation. La figure suivante (Figure 17) représente la distance basale d_{001} qui tient compte de l'écartement interfoliaire en fonction de la température ou de la salinité. En effet l'activité de l'eau a un effet similaire à celui de la température (Guggenheim et Koster van Groos (1992a) ; Guggenheim et Koster van Groos (1992b)). Chaque palier correspondant à un état d'hydratation donné se trouve à des conditions particulières, ceci dépendant aussi de la nature du cation interfoliaire. La notation nW désigne l'état d'hydratation de la smectite, où n est le nombre de couches d'eau intercalées.

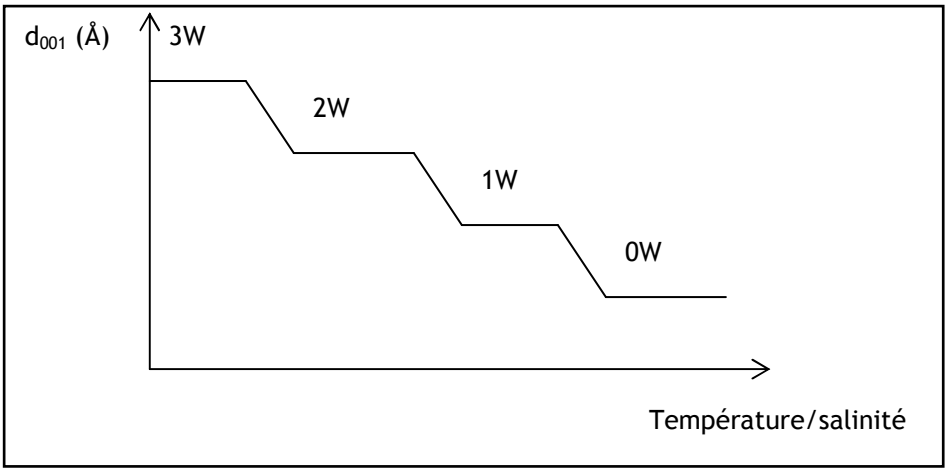
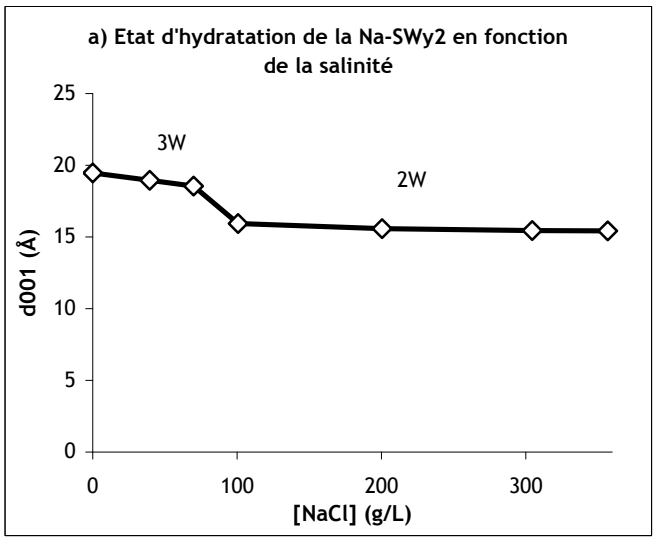


Figure 17 : Distance basale d_{001} en fonction de la salinité

Au cours de cette étude, les échantillons de smectite sont étudiés, entre autres, en fonction de leur état d'hydratation. Il a donc fallu trouver comment représenter expérimentalement différents états d'hydratation en considérant à chaque fois des cas où les smectites ne coexistent pas sous plusieurs états d'hydratation. Pour cela. nous avons procédé en faisant varier la salinité de l'eau pour essayer d'obtenir différents états d'hydratation homogènes.

Pour déterminer expérimentalement les conditions à suivre pour atteindre les différents états qui nous intéressent, nous avons utilisé une smectite naturelle. SWy-2 (une montmorillonite du Wyoming de la Clay Minerals Society) que nous avons échangée au sodium d'une part et au calcium d'autre part, nous noterons ces échantillons respectivement Na-SWy2 et Ca-SWy2. Pour l'état totalement déshydraté, dit 0W, nous avons laissé sécher

ces échantillons pendant une nuit à 150°C dans une étuve. Afin d'atteindre les autres états d'hydratation, nous avons placé ces smectites en présence d'eau salée, respectivement NaCl et $CaCl_2$, en faisant varier la concentration de 0 g/L à la limite de solubilité du sel, soient 357 g/L et 745 g/L respectivement, avec un rapport solide sur solution de 2 g d'argile pour 1 mL de solution. Ces échantillons sont ensuite analysés en DRX afin de constater les états d'hydratation présents pour chaque concentration en sel. La Figure 18 représente les distances basales, notées d_{001}. des différents échantillons en fonction de la concentration en sel. La distance basale caractérise l'espacement interfoliaire et donc l'état d'hydratation de l'échantillon. A titre indicatif, la valeur du paramètre d_{001} pour une smectite 0W est d'environ 10 Å.



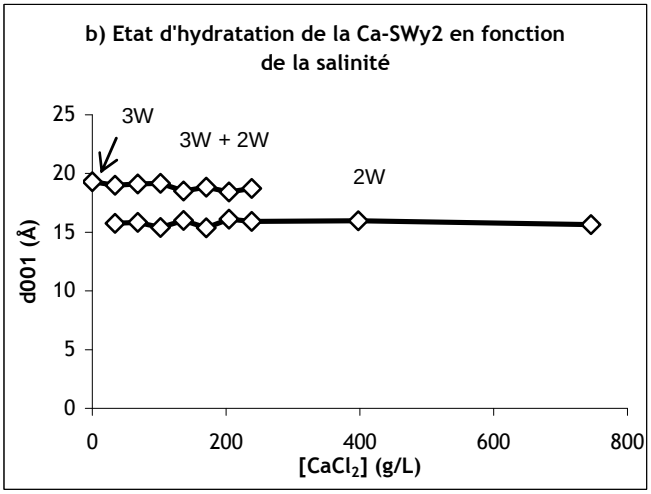


Figure 18 : a) Distance basale d'une Na-smectite en fonction de la concentration en NaCl ; b) Distance basale d'une Ca-smectite en fonction de la concentration en $CaCl_2$

Ces expériences permettent de constater que dans ces conditions, on peut atteindre 2 états d'hydratation : 3W et 2W. L'état 1W ne peut être atteint par cette méthode. Les

valeurs des paramètres d'intérêt seront donc calculés dans le chapitre suivant. Le comportement particulier de la Ca-smectite face à l'augmentation de salinité sera discuté dans le Chapitre 5.

En résumé, le Tableau 15 récapitule les conditions expérimentales dans lesquelles il faut se placer pour obtenir chaque état d'hydratation et ce pour les 2 cations.

Tableau 15 : Récapitulatif des conditions expérimentales pour les différents états d'hydratation

	0W	1W	2W	3W
Na-smectite	Une nuit à l'étuve à 150℃	Calcul	Solution de NaCl de concentration comprise entre 100 et 357 g/L	Eau pure
Ca-smectite	Une nuit à l'étuve à 150℃	Calcul	Solution de $CaCl_2$ de concentration comprise entre 300 et 745 g/L	Eau pure

Pour des raisons pratiques, les paramètres pour les Ca-smectites 2W seront calculés. En effet, suite à de nombreuses expériences, nous ne disposions plus suffisamment de matière.

En résumé sur la DRX et de l'hydratation des smectites

Les smectites sont des minéraux dont la principale particularité est de voir leur volume molaire varier en fonction de l'hydratation. En effet, leur espace interfoliaire permet l'insertion de molécules polaires dont notamment l'eau. Ces molécules d'eau s'organisent "en couches" et les états d'hydratation sont donc discrets : l'hydratation ne se fait pas de manière continue mais par paliers. La notation habituellement utilisée pour désigner ces paliers est nW où n est un chiffre entier qui augmente plus la smectite est hydratée, c'est le nombre de couches d'eau, bien que la dénomination "couche" n'ait pas de sens physique.

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de caractériser les solides cristallisés. Nous l'utilisons ici pour calculer les paramètres de maille de nos échantillons. L'appareil utilisé est un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical) appartement au département Géochimie d'IFP-Énergies Nouvelles avec une anode Co (λ = 1.79026Å). Les échantillons déshydratés sont analysés dans des capillaires en verre en mode transmission tandis que les échantillons hydratés sont analysés en réflexion recouverts d'un film de Kapton. Les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention des différents états d'hydratation ont été obtenues en faisant varier la salinité du milieu. On a ainsi pu obtenir expérimentalement des phases hydratées homogènes pour 2 cations différents. En présence d'eau pure. on a un état 3W. en présence d'un solution saline (NaCl ou $CaCl_2$ pour les Na- et Ca-smectites respectivement) on a un état 2W et pour avoir un état 0W il suffit de sécher les échantillons à l'étuve.

III.2. Étude bibliographique : cristallographie des illites et des smectites

Pour les lecteurs peu familiers avec les notions de cristallographie, des rappels ont été placés en Annexe 1.

Un des objectifs de cette étude étant de déterminer des valeurs de volumes molaires des smectites, il convient de faire un état de l'art de la cristallographie sur ces minéraux. On décrira donc les différentes propositions de structures cristallines faites dans la littérature ainsi que des données de paramètres de mailles mesurés. Cependant ces valeurs sont souvent peu précises étant donné que l'hydratation fait gonfler la structure et que ces données sont rarement accompagnées de l'indication de l'état d'hydratation dans lequel elles ont été mesurées ou calculées.

Outre le fait que les paramètres de maille sont influencés par l'hydratation pour des raisons évidentes (gonflement de la structure et incorporation de molécules d'eau), d'autres facteurs peuvent jouer sur la dimension de la maille. En effet, la composition chimique semble également avoir un impact notamment en ce qui concerne le caractère di ou trioctaédrique des smectites : les smectites trioctaédriques ont des paramètres de maille supérieurs à ceux des smectites dioctaédriques (Bayliss (1989)).

Des informations sur la structure des smectites peuvent être obtenues par microscopie électronique en transmission (MET). Zvyagin et Pinsker (1949) ont estimé les paramètres de maille d'une montmorillonite grâce à une méthode OTED (oblique texture electron diffraction) : a = 5.17 Å. b = 8.89 Å. c = 10.3 Å et β = 99.3° pour une structure C2/m, c'est-à-dire appartenant à la famille des monocliniques. Plus tard, Zvyagin (1967) a déterminé pour une autre montmorillonite un angle β variant de 100.3° à 101.15°.

En 1984, Tsipursky et Drits ont proposé des modèles structuraux basés sur une étude en OTED pour la smectite Ascan de composition : $[Ca_{0.06}Na_{0.21}K_{0.27}][Si_{3.71}Al_{0.29}][Al_{1.64}Fe^{3+}_{0.05}Fe^{2+}_{0.01}Mg_{0.31}]O_{10}(OH)_2$. dont les paramètres de maille sont a = 5.18 Å. b = 8.98 Å. c = 10.05 Å et β =101.4°. Les positions atomiques pour ces modèles figurent dans le Tableau 16. Le modèle 1 correspond à une symétrie C2/m pour laquelle la distribution octaédrique correspond à une configuration trans-vacante. Le modèle 2 a pour symétrie C2 et on est en configuration cis-vacante. Le modèle 3, quant à lui, présente une symétrie C2/m et correspond à une moyenne des occupations des modèles 1 et 2.

Tableau 16 : Coordonnées atomiques pour les 3 modèles structuraux de la smectite Ascan avec M = cation octaédrique ; T = cation tétraédrique et K = cation interfoliaire (Tsipursky et Drits (1984))

	Modèle 1			Modèle 2			Modèle 3		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
M1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M2	0	0.333	0	0	0.321	0	0	0.333	0
M3	0	0.667	0	0	0.654	0	0	0.667	0
T1	0.417	0.329	0.27	0.432	0.333	0.27	0.427	0.333	0.27
T2	0.417	0.671	0.27	0.432	0.662	0.27	0.427	0.667	0.27
K	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
O1	0.481	0.5	0.32	0.489	0.496	0.335	0.487	0.5	0.33
O2	0.172	0.728	0.335	0.173	0.725	0.335	0.172	0.728	0.33
O3	0.172	0.272	0.335	0.17	0.268	0.32	0.172	0.272	0.33
O4	0.419	0	0.105	0.334	-0.024	0.105	0.369	0	0.108
O5	0.348	0.691	0.11	0.417	0.656	0.109	0.369	0.667	0.108
O6	0.348	0.309	0.11	0.343	0.347	0.109	0.369	0.333	0.108

Beermann et Brockamp (2005) ont utilisé la simulation DVLS (distance valence least squares) pour établir trois modèles structuraux (Tableau 17). Le modèle trans-vacant en symétrie C2/m correspond à la symétrie idéale pour les phyllosilicates dioctaédriques. Ce modèle a été confirmé par CBED (convergent-beam electron diffraction). Le modèle cis-vacant en symétrie C2 est plus inhabituel : la symétrie C2/m peut être réduite en C2 par distorsions dans la structure via du désordre d'empilement et des défauts. Le troisième modèle, qui correspond à une distribution aléatoire des cations octaédriques donc à des domaines trioctaédriques locaux, présente une symétrie C2/m.

Tableau 17 : Positions atomiques des cations dans les smectites selon 3 modèles. avec Me = cation interfoliaire (Na. K. Ca) et M = cation octaédrique (Al. Mg. Fe). (Beermann et Brockamp (2005))

		Trans-vacant				Cis-vacant				Random			
	paramètres de maille (Å)	a	b	c		a	b	c		a	b	c	
		5.19	9.06	10.1		5.2	9.02	10.02		5.14	8.98	10.04	
	β (°)	99.7				102.3				100.9			
	Groupe d'espace	C2/m (12)				C2 (5)				C2/m (12)			
	Coordonnées atomiques	x	y	z	Wyckoff	x	y	z	Wyckoff	x	y	z	Wyckoff
Interfoliaire	Me	0	0	0	a	0	0	0	a	0	0	0	a
Octaèdre	M1	—— vacant ——				0	0.5	0.5	b	0	0.5	0.5	d
	M2 (1)	0	0.167	0.5	h	0	0.17	0.5	b	0	0.167	0.5	h
	M2 (2)	—— vacant ——											
	OH	0.085	0	0.389	i	0.155	0	0.393	c	0.133	0	0.399	i
	O1	0.489	0	0.179	i	0.5	0	0.162	c	0.486	0	0.173	i
	O2-a	0.819	0.223	0.161	j	0.839	0.223	0.172	c	0.831	0.22	0.171	j
	O2-b					0.835	0.775	0.166	c				
	O3-a	0.632	0.185	0.385	j	0.609	0.163	0.386	c	0.624	0.168	0.393	j
	O3-b					0.633	0.846	0.386	c				
Tétraèdre	Si-a	0.569	0.172	0.222	j	0.575	0.166	0.223	c	0.572	0.168	0.229	j
	Si-b					0.58	0.834	0.222	c				

Durant cette thèse, nous avons choisi d'utiliser pour les smectites le modèle trans-vacant de Beermann et Brockamp (2005). En effet, c'est celui qui donnait les meilleurs résultats pour les smectites synthétiques lors de nos tests préliminaires de calculs de paramètres de maille avec les différents modèles.

Gualtieri (2000) a déterminé un modèle cristallographique pour les illites en utilisant la méthode de Rietveld. La composition chimique et la provenance de l'illite ne sont pas détaillées. L'affinement a été effectué dans le groupe monoclinique C2/c avec des paramètres de maille pour une maille entière : a = 5.229 Å. b = 9.0183 Å. c = 20.143 Å et β = 95.665°. Les positions atomiques sont décrites dans le tableau ci-dessous (Tableau 18).

Tableau 18 : Positions atomiques dans les illites définies par Gualteri (2000)

	x	y	z
Si	0.4825	0.9297	0.1370
Al	0.4432	0.2635	0.1365
Al	0.2586	0.0828	0.0068
K	0	0.0901	1/4
O	0.4623	0.9194	0.0505
O	0.3835	0.2665	0.0663
O	0.4259	0.1039	0.1530
O	0.2226	0.8368	0.1685
O	0.2735	0.3722	0.1678
O	0.4080	0.5671	0.0454

Plus tard, Drits *et al.* (2010) ont affiné les structures de plusieurs illites naturelles. Toutes ont des paramètres de maille et des positions atomiques proches. En moyenne on a, pour une demi-maille : a = 5.2109 Å. b = 9.0066 Å. c = 10.1848 Å et β = 101.52°. Le groupe d'espace est C2/m pour ces illites et les positions atomiques figurent sur le tableau suivant (Tableau 19).

Tableau 19 : Positions atomiques dans les illites d'après Drits *et al*. (2010)

	x	y	z
Interfoliaire	0	0.5	0.5
Octaèdre	0.5	0.1667	0
Tétraèdre	0.4192	0.3287	0.2703
O1	0.3509	0.3120	0.1075
O2	0.4897	0.5	0.3165
O3	0.6750	0.2291	0.3357
OH	0.4194	0	0.1027

III.3. Méthodes de calculs des paramètres de maille

L'acquisition d'un diffractogramme de rayons X permet de remonter aux paramètres de maille d'un cristal. En effet, la position, la forme et l'intensité des raies sont des marqueurs uniques pour chaque cristal. Nous allons détailler deux méthodes qui permettent de déterminer les paramètres de maille d'un cristal à partir de son diffractogramme de rayons X.

La première méthode est la méthode inverse et la seconde la méthode Rietveld, qui est celle utilisée lors de cette thèse.

III.3.1. Méthode inverse

La méthode inverse consiste en l'indexation des raies du diffractogramme et en l'inversion de ces positions. En effet, l'angle de Bragg est lié à la distance interplanaire d_{hkl}, elle-même fonction des paramètres de maille. En pratique, pour réaliser cette inversion, on utilise un logiciel comme UnitCell, mis au point par Holland et Redfern (1997), qui tient compte du système cristallin du minéral et du type de rayonnement utilisé.

Le principal point faible de cette méthode est que ce ne sont que des considérations cristallographiques qui sont prises en compte, via la nature du système cristallin. Les paramètres comme la composition chimique et même les positions atomiques n'entrent pas dans le calcul des paramètres de maille. De plus, il faut être parfaitement sûr de l'indexation des raies, qui peut s'avérer très difficile dans le cas de solides mal cristallisés, comme c'est le cas pour les smectites. En effet, la moindre erreur d'indexation, de pointage ou de correction du goniomètre peut entraîner un résultat totalement aberrant.

III.3.2. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique mise au point par Hugo Rietveld (Rietveld (1969)) utilisée en diffraction des rayons X et en diffraction de neutrons. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et de la composition chimique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. A l'issue de ces calculs, on peut donc obtenir les paramètres cristallographiques de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques) affinés pour correspondre au mieux au diffractogramme mesuré expérimentalement.

Durant cette thèse, le logiciel utilisé pour réaliser cet affinement est FullProf, mis au point au CEA de Saclay par Juan Rodriguez-Carvajal. La ligne de base est déterminée point par point manuellement sur chaque diffractogramme expérimental. Le logiciel tient compte de la géométrie du dispositif d'acquisition en DRX (transmission ou réflexion). On entre le modèle cristallographique choisi avec les positions atomiques et les contraintes sur les distances. En effet, lors des calculs d'affinement des paramètres de mailles, nous avons laissé les positions atomiques varier mais en contraignant les distances entre atomes, de manière à ce que le calcul respecte la géométrie des polyèdres sans trop les déformer. Ces

distances maximales ont été calculées en tenant en compte les valences des ions et de leurs coordinences (Tableau 20). Les modèles choisis pour les smectites et les illites sont respectivement celui de Beermann et Brockamp (2005) et celui de Drits *et al.* (2010).

Tableau 20 : Contraintes sur les longueurs des liaisons dans les polyèdres

Contraintes sur les longueurs des liaisons de l'octaèdre			
Distance entre Al et le second atome (Ǻ)	**Nature du second atome**	**Opération de symétrie appliquée au second atome**	
		Rotation	**Translation associée**
1.92	O3	(x.y.z)	{-1;0;0}
1.92	O3	(-x.y.-z)	{1;0;1}
1.92	O3	(-x.-y.-z)	{0.5;0.5;1}
1.92	O3	(x.-y.z)	{-0.5;0.5;0}
1.87	OH	(x.y.z)	{0;0;0}
1.87	OH	(-x.y.-z)	{0;0;1}
Contraintes sur les longueurs des liaisons du tétraèdre			
Distance entre Si et le second atome (Ǻ)	**Nature du second atome**	**Opération de symétrie appliquée au second atome**	
		Rotation	**Translation associée**
1.64	O1	(x.y.z)	{0;0;0}
1.64	O2	(x.y.z)	{0;0;0}
1.64	O2	(x.-y.z)	{-0.5;0.5;0}
1.64	O3	(x.y.z)	{0;0;0}

III.4. Validation statistique de la méthode et calcul d'erreur

Afin de s'affranchir d'éventuelles erreurs d'indexation par la méthode inverse et de prendre en compte convenablement la variation de composition chimique, nous avons travaillé avec la méthode Rietveld pour déterminer les paramètres de maille. Les paramètres affinés lors de la simulation sont : les positions atomiques et les paramètres de maille. Pour valider notre méthode et de déterminer si nos résultats avaient une précision suffisamment

bonne, nous avons testé la fidélité et la justesse. De plus nous avons estimé quelle était l'erreur commise sur le calcul des volumes molaires.

III.4.1. Fidélité de la méthode

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un même échantillon dans des conditions définies. On la mesure en calculant la répétabilité, qui consiste à effectuer les mêmes mesures dans les mêmes conditions, et la reproductibilité, qui consiste à effectuer les mesures dans des conditions différentes (jour différent. opérateur différent...). Dans ce cas, les mesures de répétabilité ont été effectuées par moi-même, le même jour, les unes à la suite des autres, les diffractogrammes de rayons X ayant été acquis les uns à la suite des autres sur le même échantillon. Les mesures de reproductibilité ont été effectuées par moi-même à des jours différents, le protocole de préparation de l'échantillon pour la DRX a été recommencé depuis le début pour chaque mesure. Le Tableau 21 résume les valeurs de paramètres de maille mesurées pour chaque essai. L'écart type du volume molaire est calculé à partir de l'Eq. 1, puisque pour le système monoclinique on a : V = abcsinβ.

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta \beta}{\tan \beta} \qquad \text{Eq. 1}$$

Tableau 21 : Récapitulatif des données utilisées pour tester la fidélité de la méthode

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)	V (J/bar)
1ère mesure		5.16842	8.90888	9.48436	101.0812	428.5637	12.9255
Mesures de répétabilité	1	5.16518	8.91687	9.48136	101.0684	428.5623	12.9254
	2	5.16705	8.91483	9.48388	101.0141	428.8126	12.9330
	3	5.16671	8.91187	9.48051	100.9703	428.5534	12.9252
Mesure de reproductibilité	1	5.16647	8.90231	9.48826	101.074	428.2727	12.9167
	2	5.16786	8.89538	9.43772	99.5937	427.7850	12.9020
	3	5.16867	8.89751	9.48137	101.0184	427.9941	12.9083
Moyenne totale		*5.16719*	*8.906814*	*9.47678*	*100.8314*	*428.3634*	*12.9194*
Écart-type		0.0012	0.0085	0.0174	0.5473	1.769	0.0532
		0.024%	*0.095%*	*0.18%*	*0.54%*	*0.41%*	*0.41%*

III.4.2. Justesse de la méthode

La justesse mesure l'erreur globale résultant d'un biais systématique de l'appareil ou de la méthode de calcul. Pour estimer si notre méthode est juste, nous avons calculé les paramètres de maille de deux oxydes de référence, donc les valeurs sont connues. Ces deux échantillons sont des standards du National Institute of Standards and Technology (NIST). Le Tableau 22 compare les différentes valeurs, pour les deux oxydes on a : $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$ qui ne sont pas affinés.

Tableau 22 : Valeurs utilisées pour vérifier la justesse de la méthode

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	V (J/bar)
Al_2O_3	NIST	4.7591	4.7591	12.9918	254.8295	7.6742
	Calcul	4.7589	4.7589	12.9917	254.809	7.6736
	écart	*- 0.004%*	*- 0.004%*	*-0.01%*	*-0.008%*	*-0.008%*
ZnO	NIST	3.2470	3.2470	5.2019	47.4960	1.4303
	Calcul	3.2525	3.2525	5.2108	47.738	1.4376
	écart	*0.17%*	*0.17%*	*0.17%*	*0.51%*	*0.51%*

Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs données par le vendeur sont très faibles, on peut donc dire que la méthode est juste : il n'y a pas de biais systématique observé.

III.4.3. Erreur sur le calcul

L'erreur sur le calcul des volumes molaires sera estimé par l'écart-type de la série de mesures effectuées dans le cadre de l'étude de la fidélité. En effet, on avait $\sigma = 0.0532$ J/bar. on prendra donc des barres d'erreur égales à $\pm\sigma$ soit d'une largeur de $2\sigma = 0.1064$ J/bar.

En résumé sur la cristallographie des smectites

Les smectites sont des matériaux qui cristallisent dans un système monoclinique C2/m. Les différents états d'hydratation peuvent être caractérisés par diffraction des rayons X du fait de la variation de la position des raies due au gonflement de la structure cristalline, notamment visible sur les raies (00l). Nous avons déterminé les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de ces différents états d'hydratation pour les smectites sodiques et pour les calciques. Pour chaque état d'hydratation, nous avons calculé les paramètres de maille par la méthode de Rietveld (Rietveld (1969)), qui consiste à faire converger un diffractogramme simulé vers le diffractogramme expérimental, en faisant varier des paramètres tels que les positions atomiques et les paramètres de maille. Le logiciel utilisé est FullProf. Le modèle cristallographique que nous avons affiné pour les smectites est celui de Beermann et Brockamp (2005) auquel nous avons ajouté des contraintes de distances maximales à respecter entre les atomes.

Pour les illites, nous avons procédé aux mêmes calculs en utilisant le modèle cristallographique de Drits *et al.* (2010).

Les volumes molaires sont calculés par une simple opération de géométrie : $V = abc\sin\beta$. Une étude de répétabilité a été menée pour montrer la fidélité de la méthode. L'erreur sur ces calculs a été estimée, elle est de l'ordre de $2\sigma = 0.1064$ J/bar.

IV. Analyse thermique

IV.1. L'analyse thermique pour les smectites

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de mesurer les pertes de masse d'un composé en fonction de la température. L'appareil est donc constitué d'une balance placée dans un four. Dans le cas des smectites, la principale perte de masse qu'on souhaite observer est celle liée à la déshydratation, l'objectif étant de quantifier l'eau expulsée. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température entre celle de l'échantillon et celle de la référence, reflétant ainsi l'existence de phénomènes énergétiques tels que des transitions de phase. des décompositions... Dans le cas présent de transformations par perte de masse, le signal ATD est proportionnel au signal ATG.

La première perte de masse est observée avant 100°C pour les smectites et correspond à l'eau située dans l'espace interfoliaire et à l'eau adsorbée à la surface des particules (Guggenheim et Koster van Groos (1992a) ; Guggenheim et Koster van Groos (1992b) ; Guggenheim et Koster van Groos (2001)). La déhydroxylation a lieu aux alentours de 600 à 800℃ et correspond à la décomposition du minéral. Il a été noté également que le deuxième pic endothermique apparaissait à des températures plus faibles pour les smectites synthétiques que pour les smectites naturelles (730℃ au lieu de 800℃) (Decarreau (1980)). En ATD, on constate la présence d'un pic endo-exothermique vers 1045-1095℃ (Kloprogge *et al.* (1990a)), qui correspond à la transformation de la smectite anhydre en matériau amorphe. Lantenois *et al.* (2008a) observent que la perte de masse maximale de la smectite diminue quand le taux de substitution interfoliaire augmente. De plus, on peut distinguer les pertes dues aux hydroxyles des structures cis et trans vacantes (Lantenois *et al.* (2008b)) : en effet, la perte de OH pour les smectites trans-vacantes a lieu aux alentours de 500℃ tandis que pour les cis-vacantes. elle a plutôt lieu vers 650℃.

IV.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un Setaram TG92-16 appartenant au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (Chimie ParisTech), sur lequel nous avons monté un bulleur permettant d'obtenir une atmosphère humide dans la chambre contenant l'échantillon tout au long de l'analyse. Le gaz vecteur est de l'argon. Les débits d'argon hydraté sont contrôlés à l'aide de débimètres.

Les analyses ont été effectuées sur la smectite du Wyoming de la Clay Minerals Society (SWy-2).

IV.3. Méthodologie

L'objectif de cette étude est de déterminer la quantité d'eau générée lors de la déshydratation des smectites. La principale difficulté rencontrée était de discriminer la contribution de la perte de masse d'eau liée à la désorption de l'eau de surface de celle du départ de l'eau interfoliaire. Pour cela, nous avons choisi de confronter nos résultats d'analyses thermiques à des mesures de surface spécifique. En effet, nous sommes partis du principe qu'en traçant la relation entre la perte de masse en fonction de la surface spécifique, nous pourrions obtenir la contribution de l'eau interfoliaire en extrapolant la droite jusqu'à une surface spécifique nulle (Figure 19) : en effet, pour une hypothétique smectite présentant une surface spécifique nulle, aucune molécule d'eau ne pourrait s'adsorber à la surface, et toute la perte de masse mesurée serait donc liée à la déshydratation. Nous travaillons en conditions d'équilibre d'hydratation : la chambre est parcourue par de l'argon hydraté : ce protocole est assez particulier et pour cette raison nous n'avons pas pu nous fier directement aux valeurs de la littérature, où les expériences sont souvent menées en atmosphère sèche. Après quelques tests, nous avons observé pour la SWy-2, deux paliers de perte de masse : un premier aux alentours de 150-200℃, qui correspond à la perte de l'eau adsorbée et interfoliaire et un second aux alentours de 700-800℃, qui correspond à la déhydroxylation de la smectite. Ce dernier nous sert pour remonter au nombre de mailles de smectites contenues dans le creuset initialement et ainsi pouvoir rapporter la première perte de masse à la quantité de smectite.

La mesure de la surface spécifique est effectuée par la méthode BET (Brunauer. Emett et Teller) par adsorption d'azote, qui permet de mesurer uniquement la surface spécifique externe de l'échantillon, sans prendre en compte la surface poreuse liée à l'espace interfoliaire.

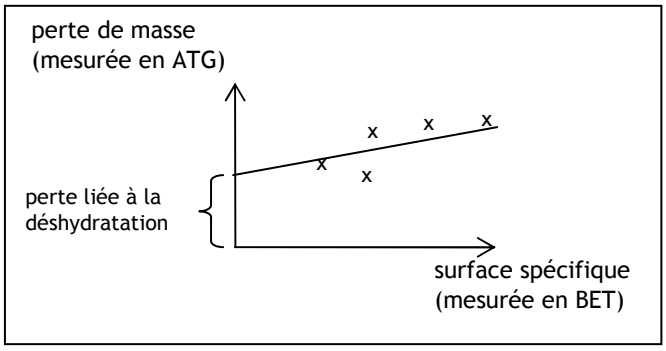


Figure 19 : Mesure de la perte d'eau liée à la déshydratation des smectites

Ainsi, nous avons préparé des échantillons d'une même smectite présentant différentes granulométries :

- Échantillon broyé manuellement avec un mortier en agate
- Échantillon lyophilisé
- Échantillon broyé à l'aide d'un Microniser
- Échantillon dispersé dans l'eau puis séché naturellement afin d'obtenir une galette

L'échantillon de smectite est tout d'abord placé dans un creuset en platine puis pesé. Il est ensuite introduit dans la chambre. Une phase d'équilibrage entre l'atmosphère d'argon humide et l'échantillon s'opère alors, surveillée par le gain de masse. Quand la masse s'est stabilisée, au bout d'environ 18-20h, on peut initier le programme de chauffe (Figure 20) :

- Palier à 20℃ pendant 5 min
- Montée à 200℃ à 20℃/min
- Palier à 200℃ pendant 5 min
- Montée à 900℃ à 20℃/min
- Palier à 900℃ pendant 2 min
- Descente à 40℃/min

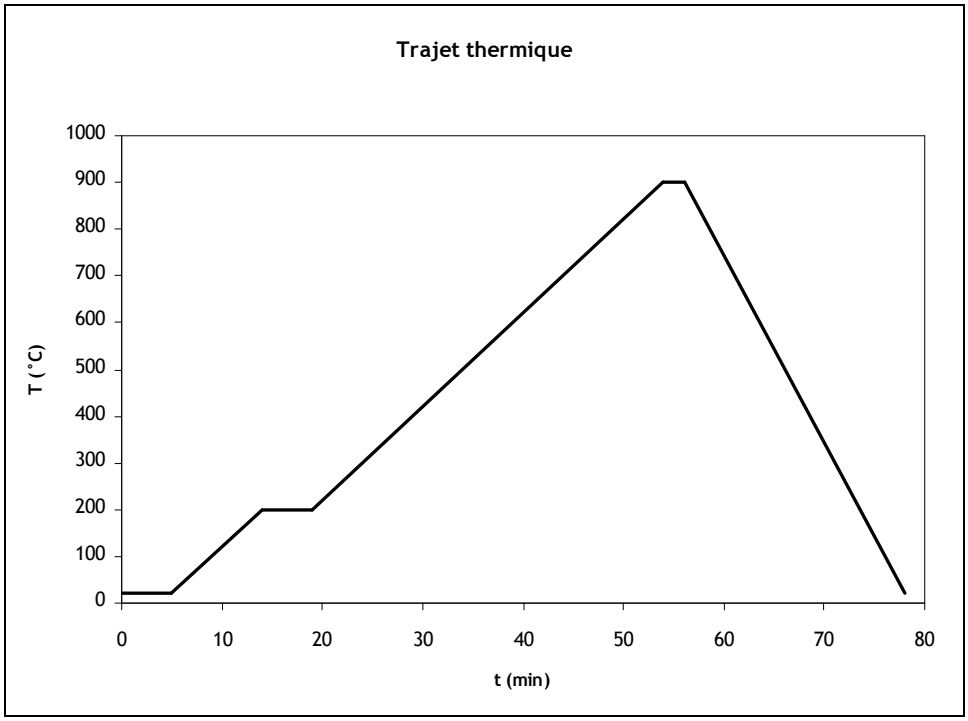


Figure 20 : Trajet thermique suivi en ATG

On peut donc rapporter la perte de masse liée à la déshydratation à celle liée à la déhydroxylation afin de quantifier l'eau libérée par particule de smectite.

En résumé sur l'analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de mesurer les pertes de masse d'un composé en fonction de la température. Pour les smectites, les deux principales pertes de masses observées sont d'une part celle liée à la déshydratation et la désorption de l'eau de surface et d'autre part celle liée à la déhydroxylation de l'échantillon.

Les mesures d'ATG ont été effectuées sur la smectite SWy-2 sous une atmosphère d'argon humide. Au cours de notre étude, nous avons corrélé ces résultats à des mesures de surfaces spécifiques afin de discriminer la perte de masse liée à la déshydratation à celle liée au départ de l'eau adsorbée en surface et ainsi remonter à la quantité d'eau par particule de smectite. Pour cela, nous avons travaillé avec des échantillons présentant différentes granulométries.

Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les différentes méthodes utilisées et de détailler la méthodologie suivie lors de cette thèse. L'un des principaux objectifs analytiques de la thèse était d'acquérir une base de données de valeurs de volumes molaires pour les smectites et les illites en faisant varier la composition chimique (du feuillet et de l'espace interfoliaire) et l'état d'hydratation.

Nous avons choisi de travailler sur des échantillons synthétiques, afin de contrôler leur composition et leur pureté. Ces synthèses ont été réalisées par voie hydrothermale et les paramètres temps, température, pression et quantité d'eau ont été optimisés au cours de campagnes de tests. On trouve ainsi 350℃, 2000 bar , 20wt% d'une solution de NaOH à pH 9 pendant 21 jours pour les smectites sodiques et 450℃, 1000 bar, un ratio 1:1:1 en masse pour la quantité smectite:KCl:eau pendant 3 jours. Les smectites calciques sont obtenues par échange cationique des smectites sodiques.

Ces smectites et ces illites sont ensuite caractérisées chimiquement par microscopie électronique à balayage munie d'une sonde dispersive en énergie (MEB-EDS), dont la méthode a été validée par comparaison avec des mesures effectuées sur un microscope électronique en transmission (MET) calibré.

La caractérisation cristallographique est réalisée par diffraction des rayons X (DRX). On peut ainsi en déduire les paramètres de maille par la méthode de Rietveld, qui consiste à affiner un modèle cristallographique défini afin de faire converger un diffractogramme simulé vers le diffractogramme expérimental. A partir des paramètres de maille, on calcule le volume molaire.

Afin de quantifier l'eau interfoliaire, nous avons utilisé des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de surface spécifique par méthode BET qui nous permettent de relier les pertes de masses d'eau au nombre de particules de smectites et donc d'en déduire la quantité d'eau interfoliaire pour une smectite donnée et à un état d'hydratation donné.

CHAPITRE 3 : Détermination des paramètres thermodynamiques

Chapitre 3 : Détermination des paramètres thermodynamiques

Ce chapitre porte sur les aspects thermodynamiques de l'étude. Tout d'abord, seront faits quelques rappels sur les principaux concepts employés, comme les solutions solides et les diagrammes de phases (Bouchet *et al.* (2000)).

Ensuite, on présentera les deux principaux modèles thermodynamiques existants sur la déshydratation et l'illitisation des smectites (Ransom et Helgeson (1994a) ; Ransom et Helgeson (1994b) ; Ransom et Helgeson (1995) ; Parra *et al.* (2002) ; Vidal et Dubacq (2009)) ainsi que leurs limites. Les deux principales hypothèses effectuées pendant l'étude seront explicitées.

Enfin, on détaillera la méthode utilisée pour la mise en place de notre modèle de solution solide non idéale asymétrique.

I. Rappels de thermodynamique sur les solutions solides

I.1. Définition

Les solides n'ont pas toujours des compositions stœchiométriques. En effet il est possible d'insérer une espèce dans un réseau cristallin ou encore de substituer des cations au sein du réseau. Ils constituent alors un mélange de corps purs formant un solide homogène. On obtient ainsi des solutions solides, qui peuvent être soit d'insertion soit de substitution. Dans le cas des solutions solides d'insertion, de nouveaux ions s'insèrent entre les ions déjà existants, dans des sites "interstitiels". Dans les solutions solides par substitution, les nouveaux ions prennent la place des ions existants initialement dans le cristal.

On distingue deux types de solutions solides : les solutions solides idéales, pour lesquelles on a une variation linéaire du paramètre thermodynamique en fonction de la

composition. Pour ces solutions solides, on a donc un mélange mécanique des phases, c'est-à-dire que les cations n'interagissent pas entre eux. Le deuxième type de solution solide est la non idéale pour laquelle la variation est non linéaire et la déviation à la linéarité représente l'écart à l'idéalité. Dans ce cas les cations interagissent entre eux.

I.2. Les solutions solides par substitution

Dans le cas de cette étude, ce sont des solutions solides de substitution dont il est question. En effet, nous observons des substitutions cationiques au sein du cristal. Afin qu'un ion puisse en remplacer un autre il faut respecter certains critères, en particulier il faut que leurs rayons ioniques soient suffisamment proches : s'ils diffèrent de moins de 15% alors les ions sont complètement interchangeables, entre 15 et 30%, le remplacement est partiel et au delà de 30%, il est impossible. Dans la couche tétraédrique la taille du site cationique est très petite, c'est pourquoi seul Al^{3+} peut se substituer partiellement à Si^{4+}. Dans la couche octaédrique les sites sont plus grands, les tolérances en termes de différence de rayons ioniques sont donc plus larges. On observe ainsi fréquemment des substitutions de Al^{3+} par Fe^{3+}, Mg^{2+} et Fe^{2+}. Les déficits de charge entraînés par ces substitutions sont compensés par la présence des cations interfoliaires, qui sont habituellement des alcalins ou des alcalino-terreux (Na^{+}, Ca^{2+}, K^{+}, du plus petit au plus gros).

Comme nous l'avons vu précédemment, les trois substitutions considérées dans cette étude sont :

- **Tschermak** ou Tk, entre le tétraèdre et l'octaèdre, elle peut s'écrire de la manière suivante : $\boxed{Al^{IV}Al^{VI} \leftrightarrow Si(Mg,Fe^{2+})^{VI}}$, où ^{IV} désigne le site tétraédrique et ^{VI} le site octaédrique.
- **Pyrophyllitique** ou P, entre le tétraèdre et l'interfoliaire. On peut l'écrire : $\boxed{Al^{IV}M^{I} \leftrightarrow Si\square^{I}}$, où M est le cation interfoliaire, ^{I} désigne l'espace interfoliaire et □ une lacune.
- **Illitique** ou I, entre l'octaèdre et l'interfoliaire : $\boxed{Al^{VI} \leftrightarrow 3M^{I}}$ ou $\boxed{(Mg,Fe^{2+})^{VI} \leftrightarrow 2M^{I}}$, donc $\boxed{Al^{VI} \leftrightarrow Mg^{VI}M^{I}}$.

On peut ainsi constater que la charge est conservée au sein du cristal pour chacune des substitutions.

I.3. Les pôles purs

Chaque substitution est encadrée par deux pôles purs qui définissent les cas où la substitution considérée est totale ou nulle. Le choix de ces pôles purs est arbitraire et dépend, d'une part, des variations de compositions rencontrées dans la nature, donc de la gamme de compositions que l'on veut étudier, et d'autre part, de notre capacité à estimer les paramètres thermodynamiques des pôles purs choisis, c'est-à-dire de nos capacités expérimentales à synthétiser ces composés ou à les extraire de roches complexes et à les étudier.

Dans le cas des smectites sodiques, nous avons choisi les trois pôles purs suivants : pyrophillite, paragonite et Na-céladonite, avec les encadrements décrits dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Pôles purs choisis

	$x_i = 0$	$x_i = 1$	i =?
Pyrophyllitique $Al^{IV}M^{I} \leftrightarrow Si\square^{I}$	Pyrophyllite $Si_4Al_2\square$	Paragonite $[Si_3Al]Al_2Na$	Na
Illitique $Al^{VI} \leftrightarrow Mg^{VI}M^{I}$	Pyrophyllite $Si_4Al_2\square$	Na-céladonite $Si_4[AlMg]Na$	Na
Tschermak $Al^{IV}Al^{VI} \leftrightarrow Si(Mg,Fe^{2+})^{VI}$	Paragonite $[Si_3Al]Al_2Na$	Na-céladonite $Si_4[AlMg]Na$	Mg

Ces pôles purs sont des minéraux réels dont les propriétés, notamment les volumes molaires, sont bien connues depuis des décennies. C'est pourquoi nous avons pu fixer les valeurs de volume des pôles purs grâce aux données de la littérature (Tableau 24).

Tableau 24 : Volumes molaires des pôles purs

	V (Å^3)	V (J/bar)
Pyrophyllite $Si_4Al_2\square$ (Rayner et Brown (1965))	423.512	12.77
Paragonite $[Si_3Al]Al_2Na$ (Lin et Bailey (1984))	438.755	13.233

La Na-céladonite $Si_4[AlMg]Na$ est un phyllosilicate 2:1 de la famille des micas pour lequel nous n'avons pas trouvé de valeurs de volume molaire, c'est pourquoi nous avons pris la moyenne des valeurs trouvés pour les autres types de céladonites : K-céladonite et Fe-céladonite. Cependant, comme cette valeur n'est pas précise, nous ne l'avons pas fixée lors

de la régression : elle a juste été prise comme variable, au même titre que les volumes expérimentaux des échantillons de smectite (Tableau 25).

Tableau 25 : Volume molaire de la céladonite

	V (Å^3)	V (J/bar)
Fe-céladonite (Zhukhlistov *et al.* (1977))	472.266	14.244
K-céladonite (Parra *et al.* (2002))	474.171	14.301
Moyenne	473.218	14.272

Pour les smectites calciques, nous avons le même système de pôles purs en remplaçant le Na^+ par $0.5Ca^{2+}$. Les pôles purs sont donc : pyrophyllite, Ca-paragonite $[Si_3Al]Al_2Ca_{0.5}$ et Ca-céladonite $Si_4[AlMg]Ca_{0.5}$. Ces phases, hormis la pyrophyllite, n'étant pas des phases réelles nous n'avons pas de données de la littérature à leur sujet, nous avons donc raffiné ces volumes par le biais de nos calculs, détaillés ci-après.

Dans le cas des illites potassiques, les pôles purs choisis sont : pyrophyllite, muscovite $[Si_3Al]Al_2K$ et K-céladonite $Si_4[AlMg]K$. Les volumes molaires sont bien connus dans la littérature d'autant que certains auteurs (Parra *et al.* (2002) ; Dubacq (2008) ; Vidal et Dubacq (2009)) ont déjà travaillé sur les volumes molaires des illites dans ce système et ont donc déjà contraint les pôles purs et certains paramètres de solutions solides. En effet, Parra *et al.* (2002) ont travaillé sur le calibrage des paramètres thermodynamiques de la substitution Al-Mg dans le cadre d'illites potassiques. Ils ont ainsi déterminé les paramètres d'excès de la solution solide et notamment les paramètres de volumes, qui sont ceux qui nous intéressent (Tableau 26). Dans la suite de ce travail nous avons donc utilisé leurs résultats pour obtenir les paramètres de la substitution K-□.

Tableau 26 : Paramètres thermodynamiques des illites

	V (Å^3)	V (J/bar)
Muscovite (Vidal et Dubacq (2009))	467.075	14.087
K-céladonite (Parra *et al.* (2002))	474.171	14.301
$W_{Al\text{-}Mg} = W_{Mg\text{-}Al}$ (Parra *et al.* (2002))		0.780

I.4. Les diagrammes de phases

Les diagrammes de phases sont des outils graphiques qui permettent de représenter les variations d'un paramètre thermodynamique, dans notre cas le volume molaire, en fonction du taux de substitution chimique (Figure 21).

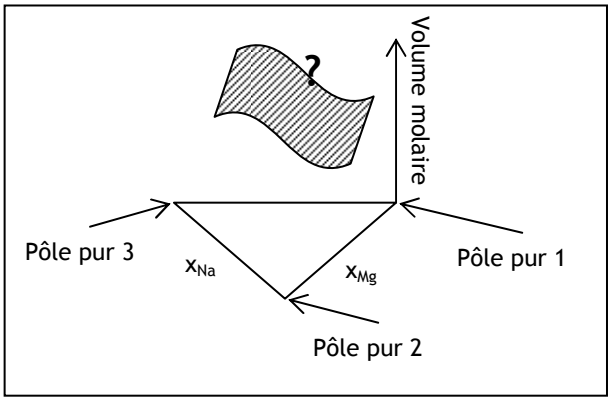


Figure 21 : Diagramme de phases

L'objectif est de déterminer l'équation de la nappe $V_m = f(x_{Na}, x_{Mg})$. Pour des soucis de lisibilité, dans la suite de ce rapport nous représenterons les diagrammes à 2 axes uniquement : $V_m = f(x_{Na})$ la composante x_{Mg} sera prise en compte grâce à des dégradés de couleurs.

En résumé sur les solutions solides

Les transformations étudiées dans la suite de ce travail sont décrites le long de solutions solides de substitution dans lesquelles, des cations de sites cristallographiques différents sont substitués deux à deux, dans la mesure où la charge totale reste nulle. Les trois substitutions choisies sont : la substitution Pyrophyllitique où ce sont des cations des sites interfoliaires et tétraédriques qui interviennent, la substitution Illitique, où la substitution a lieu entre des cations des sites octaédriques et interfoliaires et enfin la substitution Tschermak, qui a lieu entre les cations des sites tétraédriques et octaédriques. L'étude sera menée dans le cadre de smectites homoioniques sodiques et calciques et d'illites potassiques, qui ne contiennent pas de fer.

Chacune de ces solutions solides est encadrée par 2 pôles purs, choisis arbitrairement. Nous avons choisi de les définir pour le cas des smectites sodiques puis de les appliquer aux deux autres cas. Les pôles purs choisis sont donc : la pyrophyllite

($Si_4Al_2\square O_{10}(OH)_2$), la paragonite ($[Si_3Al]Al_2NaO_{10}(OH)_2$) et la Na-Mg-céladonite ($Si_4[AlMg]NaO_{10}(OH)_2$), qui sont des minéraux relativement connus et dont nous disposons donc des valeurs de volumes molaires. Pour les Ca-smectites et les K-illites, les pôles purs sont les mêmes que pour les Na-smectites en remplaçant les cations interfoliaires Na^+ par $0.5Ca^{2+}$ et K^+ respectivement. La Figure 22 résume les différentes substitutions et positions des pôles purs pour notre étude.

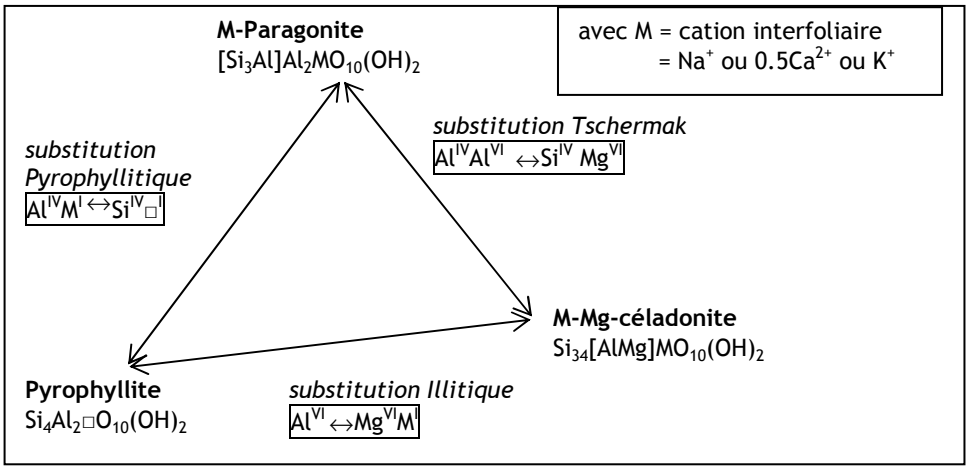


Figure 22 : Récapitulatif des solutions solides étudiées et pôles purs choisis

II. Étude bibliographique : modèles existants et leurs limites

II.1. Ransom et Helgeson

Ce modèle, détaillé dans Ransom et Helgeson (1994a) ; Ransom et Helgeson (1994b) ; Ransom et Helgeson (1995), s'appuie sur l'équation générale :

$$Z^o = \sum_i^{\bar{i}} n_i Z^o{}_{i,P,T} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

qui permet de calculer une grandeur molaire thermodynamique, Z°, à une pression et une température données à partir de la grandeur molaire standard, $Z^0{}_{i,P,T}$, et des coefficients stœchiométriques, n_i, pour chaque membre d'une réaction chimique mettant en jeu le composé dont on cherche le Z° et d'autres dont on connait les Z°.

Par exemple pour une beidellite anhydre de composition $[Si_{4-x_{Na}}Al_{x_{Na}}]Al_2Na_{x_{Na}}O_{10}(OH)_2$, on peut écrire :

$$[Si_{4-x_{Na}}Al_{x_{Na}}]Al_2Na_{x_{Na}}O_{10}(OH)_2 + \frac{1-x_{Na}}{2}Al_2O_3 \rightarrow NaAl_2[Si_3Al]O_{10}(OH)_2 + (1-x_{Na})SiO_2$$, d'où :

$$Z^o beidellite = Z^o{}_{paragonite} + (1-x_{Na})Z^o{}_{SiO_2} - \frac{1-x_{Na}}{2}Z^o{}_{Al_2O_3}$$,

avec paragonite = $NaAl_2[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$.

Le calcul d'une estimation des volumes molaires des smectites peut être réalisé par l'équation suivante :

$$V^0 = V^0_{lat} + V^0_{int} + n_{H_2O}V_{H_2O(il)} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

où V° est le volume molaire de la smectite que l'on cherche, V^0_{lat} et $V^0_{int} = 0$ respectivement les volumes standards du réseau silicaté et de l'interfoliaire sec, ces deux volumes étant calculés à partir de l'équation (1), $n_{H_2O(il)}$ le nombre de molécules d'eau interfoliaires pour une smectite totalement hydratée et $V_{H_2O(il)}$ le volume occupé par l'eau interfoliaire. On observe donc une translation d'un facteur $n_{H_2O(il)}$ $V_{H_2O(il)}$ quand on passe d'une smectite déshydratée à une smectite hydratée.

Le nombre de molécules d'eau interfoliaires pour un état totalement saturé est calculé à partir de l'équation :

$$n_{H_2O((il)} = \frac{\rho_{il}(V^0_{il} - V^0_{cat})}{M_w} = 4.5$$

où :

- ρ_{il} = 1,05 est la densité de l'eau interfoliaire d'après Hawkins et Egelstaff (1980)
- $V^0_{il} = \frac{abc \times \cos(90-\beta) \times N_A}{10^{24}Z}$ =78,3cm^3/mol, avec les paramètres de maille de la pyrophyllite
- V^0_{cat} = 0,3x2,66 = 0,798 cm^3/mol, le volume occupé par les cations interfoliaires (dans ce modèle : Na^+)
- M_w = 18,0153 g/mol, la masse molaire de l'eau

Le volume occupé par l'eau interfoliaire $V_{H_2O(il)}$ est calculé ainsi :

$$V_{H_2O((il)} = \frac{V^0_{il} - V^0_{cat}}{n_{H_2O(il)}} = 17{,}22 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Quand le contenu interfoliaire est supérieur à 0,3, on peut s'accorder à écrire que $V_{int}^{0} = 0$.

Les valeurs estimées par ce calcul ont une incertitude de 2%. Ce modèle de solution solide idéal permet d'obtenir des ordres de grandeur des valeurs de volumes molaires.

II.2. Parra *et al*. 2002

Parra *et al.* (2002) ont mis au point un modèle de solutions solides pour les micas blancs potassiques (KWM), dans les systèmes K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (KMASH), K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (KFASH), K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (KFMASH) et K_2O-NaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (KNASH). Les paramètres thermodynamiques des solutions solides non contraints ont été calculés à partir d'une part de résultats expérimentaux issus de la littérature et d'autre part de données naturelles couvrant une large gamme de pressions et de températures.

Les pôles purs choisis et les principales substitutions prises en compte sont les résumés dans la Figure 22:

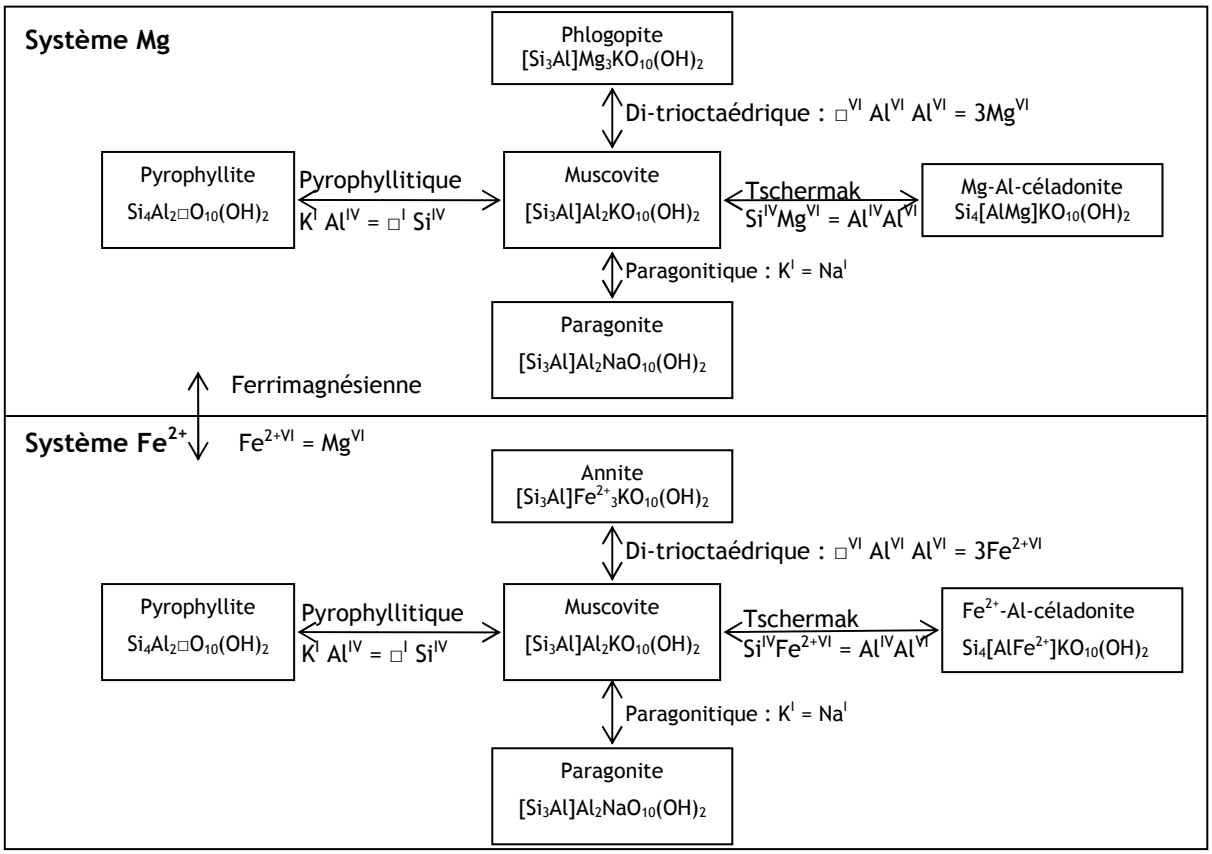


Figure 23 : Récapitulatif des solutions solides étudiées (Parra *et al.*, 2002)

Le système qui nous intéresse le plus dans le cadre de notre étude étant le système KMASH, nous présenterons principalement leurs résultats le concernant. Leur but était de déterminer les paramètres d'excès $W_{Al\text{-}Mg}$, $W_{Mg\text{-}Al}$, $W_{\square\text{-}Mg}$, $W_{\square\text{-}Fe}$, $W_{\square\text{-}Na}$, $W_{Na\text{-}\square}$, $W_{K\text{-}\square}$, $W_{\square\text{-}K}$, $W_{Na\text{-}K}$ et $W_{K\text{-}Na}$, soit dans le système KMASH : $W_{Al\text{-}Mg}$, $W_{Mg\text{-}Al}$, $W_{K\text{-}\square}$, $W_{\square\text{-}K}$. Les différentes substitutions ne sont pas traitées simultanément. Pour la substitution Tschermak, l'équation du volume en fonction de la composition est définie de la façon suivante pour une solution solide non idéale symétrique :

$$V = x_{ms} \times V^{o}_{ms} + x_{cel} \times V^{o}_{cel} + V_{excès} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

où $V_{excès} = x_{Al} \times x_{Mg} \times W_V^{Al-Mg}$

et

$x_{ms} = x_{Al} - x_{Mg}$

$x_{cel} = 2x_{Mg}$

Le paramètre de Margules W_V^{Al-Mg} est estimé à partir des données de Massonne et Schreyer (1986), Massonne et Szpurka (1997) et Schmidt (1998). Les volumes molaires des pôles purs Al-Mg-céladonite et muscovite ont respectivement été extraits des données de Massonne et Szpurka (1997) et Holland et Powell (1998) et de la banque de données de Berman (1988), soient 13.968 J/bar et 14.087 J/bar respectivement. Ils ont trouvé $W_V^{Al-Mg} = 0.780 J/bar$ (Figure 24).

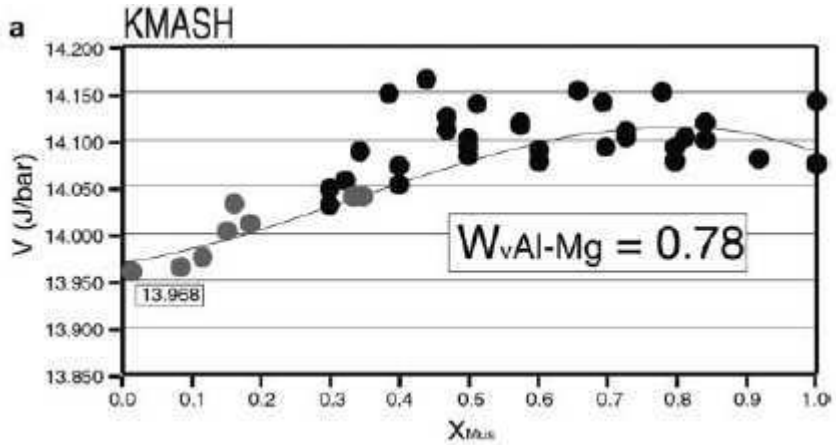


Figure 24 : Variations de volumes molaires pour les K-illites dans le système KMASH (Parra *et al*. 2002)

Dans la suite de ce travail, ce résultat sera utilisé pour le cas des illites, dans le système KMASH pour contraindre la substitution Al-Mg.

II.3. Vidal et Dubacq 2009

Vidal et Dubacq (2009) ont mis au point un modèle de solution solide non idéale pour tenir compte de la déshydratation par paliers des phyllosilicates dioctaédriques et trioctaédriques. Ils ont calculé le nombre de molécules d'eau interfoliaire pour chaque état d'hydratation (m_n où n = 0, 1, 2 ou 3 et correspond au degré d'hydratation) à partir des volumes molaires de Ransom et Helgeson (1994a) avec les paramètres de maille suivants : a = 5.17 Å et b = 8.9 Å pour les smectites dioctaédriques et a = 5.3 Å et b = 9.2 Å pour les smectites trioctaédriques, β = 100°, Z = 2 et c = 10 Å pour n = 0, c = 12.5 Å pour n =1, c = 15 Å pour n = 2 et c = 18.5 Å pour n =3. En considérant une densité de l''eau dans l'espace interfoliaire égale à 1.06, ils ont calculé : m_1 = 2 mol H_2O par unité formulaire (p.f.u.), m_2 = 4 mol H_2O p.f.u. et m_3 = 7 molH_2O p.f.u. Ils ont également considéré que m_0 = 0.7 mol H_2O p.f.u.

Dans le cas des smectites dioctaédriques, qui est celui qui nous intéresse dans le cadre de notre travail, ils ont considéré une beidellite de composition $R^+_{0.3}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2,m_nH_2O$, où R^+ est le cation interfoliaire et R^+ = Na^+, K^+, $0.5Mg^{2+}$, $0.5Ca^{2+}$. Ils ont défini quatre solutions solides notées Beid.0.7_0H_2O, Beid.2_1H_2O, Beid.4_2H_2O et Beid.7_3H_2O. Chaque solution solide présente 4 pôles purs beidellites hydratées et une beidellite déshydratée et 4 pôles purs micas (R^+-muscovite avec R^+ = Na^+, K^+, $0.5Mg^{2+}$, $0.5Ca^{2+}$). Le schéma suivant (Figure 25) résume les différentes solutions solides considérées.

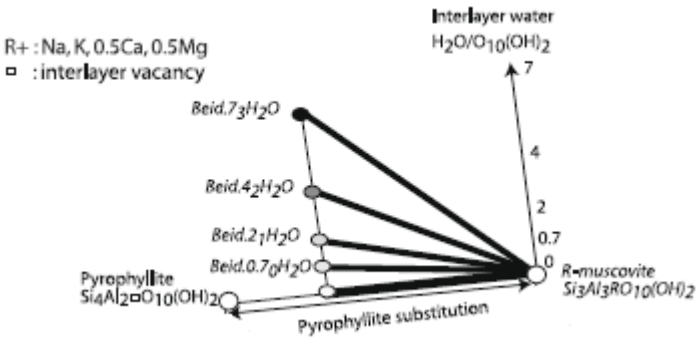


Figure 25 : Résumé des solutions solides étudiées (Vidal et Dubacq, 2009)

La prise en compte de la déshydratation par paliers est donnée par l'équation suivante (Ransom et Helgeson (1994a)): $Smect.m_nH_2O = Smect.A + m_nH_2O$ où Smect.A est le pôle pur déshydraté $Smect.A = Smect.0_0H_2O$. A la température de réaction, on peut écrire :

$Smect.m_{n-1}H_2O = Smect.A + m_{n-1}H_2O$

$Smect.m_nH_2O = Smect.A + m_nH_2O$

$Smect.m_nH_2O = Smect.m_{n-1}H_2O + (m_n - m_{n-1})H_2O$

Ce modèle permet donc de prédire les paramètres thermodynamiques de la pression, de la température et de la nature du cation interfoliaire, pour différentes compositions de feuillet. Cependant, ils ne se sont pas placés le long de solutions solides faisant varier la composition chimique et n'ont pas considéré d'échantillons contenant du Mg^{2+} en site octaédrique.

II.4. Dubacq *et al*. 2010

Pour calculer les volumes molaires des smectites dans les états d'hydratation que nous n'avons pu obtenir expérimentalement, nous nous sommes basés sur la technique utilisée par Dubacq *et al.* (2010) pour calculer les volumes molaires d'un pôle pur pyrophyllite hydratée par exemple. Pour cela, ils se sont basés sur le volume molaire de l'eau interfoliaire proposé par Ransom et Helgeson (1994) V = 1.722 J/(bar mol)) 298K et 1 bar pour les états les moins hydratés et ils considèrent que ce volume évolue vers le volume de l'eau libre (V = 1.78 J/(bar mol)) pour les états les plus hydratés. Ils font donc l'hypothèse que le volume molaire des feuillets ne varie pas en fonction de l'hydratation. Ils ont donc défini les équations suivantes :

$$V_{1W} = V_{0W} + 1.74$$

$$V_{2W} = V_{1W} + 2 \times 1.76$$

$$V_{3W} = V_{2W} + 3 \times 1.78$$

Celles-ci permettent d'estimer le volume molaire pour un état d'hydratation pour lequel nous n'avons pas de données expérimentales à partir d'un état d'hydratation pour lequel nous disposons de données.

III. Hypothèses

Le modèle que nous avons mis en place fait appel à deux hypothèses majeures. Tout d'abord on néglige la compressibilité et l'expansion thermique des minéraux.

$$G_i = \Delta_f H_0 - TS_0 + \int VdP + \int C_p dT - T\int \frac{C_p}{T} dT \qquad \textbf{Eq. 5}$$

On a :

$$V(T,P) = V_0(T_0,P_0)(1 + (P - P_0)a_1 + (P - P_0)^2 a_2 + (T - T_0)a_3 + (T - T_0)^2 a_4) \qquad \textbf{Eq. 6}$$

Cela revient à dire que pour un minéral donné, $V(T,P) = V_0(T_0,P_0)$. Nous avons donc calculé les rapports $\frac{V(T,P)}{V_0(T_0,P_0)}$ pour les pôles purs choisis de notre système (Tableau 27) à partir des données de Berman (1988).

Tableau 27 : Influence de la compressibilité et de l'expansion thermique sur le volume molaire

	Pyrophyllite	Paragonite	Muscovite	K-Mg-céladonite
$\frac{V(T,P)}{V_0(T_0,P_0)}$	1.0031	1.0067	1.0055	1.0055
Différence	0.31%	0.67%	0.55%	0.55%

On constate que pour les quatre pôles purs considérés, la contribution de la compressibilité et de l'expansion thermique est inférieure à 1%, on peut donc admettre qu'elle est négligeable devant les variations de volumes molaires liées à la composition chimique que nous allons étudier.

L'autre hypothèse que nous avons faite est celle du déviateur de contrainte. En effet, par définition la pression est une contrainte isotrope. En réalité, il peut exister des gradients de pression au sein d'une roche, notamment entre les joints de grains et les pores : les pores, remplis de fluides, subissent, tant qu'ils sont connectés à la surface, le poids de la colonne d'eau tandis que les joints de grains subissent la pression liée au poids des roches. Une fois que la porosité est déconnectée de la surface, la pression dans les pores tend vers la pression des joints de grains.

Au sein de cette étude, on considère que la contribution énergétique de cette déviation de contrainte est de l'ordre d'1% par rapport au phénomène qui nous intéresse.

Si on note : $G = G_i + \int V d\sigma$ où G est l'énergie libre totale du système et $\int V d\sigma$ la composante liée au déviateur de contrainte. On a : $\int V d\sigma \approx 100J < 1\%G$.

IV. Mise en place de notre modèle

IV.1. Équation du modèle

Afin de représenter les variations de volumes molaires des smectites et des illites en fonction de la composition chimique nous avons choisi un modèle de solution solide non idéale asymétrique, ainsi nous tiendrons compte des interactions entre les cations. On utilise traditionnellement un développement en série de MacLaurin autour des pôles purs en x = 0 et x = 1 pour modéliser la variation du paramètre thermodynamique. On obtient alors une équation du type : $V(x) = xV_B + (1-x)V_A + x(1-x)W_{2-1} + x(1-x)^2(W_{1-2} - W_{2-1})$, où V_A et V_B sont les volumes molaires des pôles purs en x = 0 et x = 1 respectivement et W_{1-2} et W_{2-1} sont les paramètres d'excès, appelés aussi paramètres de Margules qui représentent respectivement les pentes en x = 0 et x = 1 de la courbe V = f(x). On peut remarquer que si $|W_{1-2}| = |W_{2-1}|$, la courbe V = f(x) est symétrique, on parle alors de solution solide non idéale symétrique. Si $|W_{1-2}| \neq |W_{2-1}|$, on parle de solution solide non idéale asymétrique.

Dans notre cas nous compliquons un peu cette équation étant donné que nous tenons en compte simultanément des deux substitutions, qui peuvent être couplées. Pour simplifier l'explication, les équations seront développées dans le cadre des smectites sodiques (système NMASH) mais le même raisonnement a été observé pour les smectites calciques (système CMASH) et pour les illites potassiques (système KMASH). On cherche à exprimer $V = f(x_{Na}, x_{Mg})$. On a donc :

$$V(x_{Na}, x_{Mg}) = V_{idéal} + V_{Na-\square} + V_{Mg-Al} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

où $V_{idéal}$ représente la composante idéale du volume molaire, $V_{Na-\square}$ représente la composante non idéale liée à la substitution Na-□ en site interfoliaire et V_{Mg-Al} la composante non idéale liée à la substitution Mg-Al en site octaédrique.

En développant on a :

$$V(x_{Na}, x_{Mg}) = x_{Prl}V_{Prl} + x_{Pg}V_{Pg} + x_{cel}V_{cel} + x_{Na}(1-x_{Na})W_{\square\text{-}Na} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Na}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Al\text{-}Mg} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg}) \quad \textbf{Eq. 8}$$

avec

- $V_{idéal} = x_{Prl}V_{Prl} + x_{Pg}V_{Pg} + x_{cel}V_{cel}$ où x_{Prl}, x_{Pg} et x_{cel} sont respectivement les contributions des pôles purs pyrophyllite, paragonite et Na-céladonite, que l'on peut exprimer en fonction de x_{Na} et x_{Mg} : $x_{Prl} = 1 - x_{Na}$, $x_{Pg} = x_{Na} - x_{Mg}$ et $x_{cel} = x_{Mg}$.
- $V_{Na\text{-}\square} = x_{Na}(1-x_{Na})W_{\square\text{-}Na} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Na})$ où $W_{Na\text{-}\square}$ et $W_{\square\text{-}Na}$ sont les paramètres de Margules que l'on cherche à déterminer.
- $V_{Mg\text{-}Al} = x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Al\text{-}Mg} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg})$ où $W_{Mg\text{-}Al}$ et $W_{Al\text{-}Mg}$ sont les paramètres de Margules que l'on cherche à déterminer.

On peut donc réécrire l'équation du modèle :

$$\boxed{V(x_{Na}, x_{Mg}) = (1 - x_{Na})V_{Prl} + (x_{Na} - x_{Mg})V_{Pg} + x_{Mg}V_{cel} + x_{Na}(1-x_{Na})W_{\square\text{-}Na} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Na}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Al\text{-}Mg} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg})} \quad \textbf{Eq. 9}$$

Ce sont donc les paramètres $W_{Na\text{-}\square}$, $W_{\square\text{-}Na}$, $W_{Mg\text{-}Al}$ et $W_{Al\text{-}Mg}$ de cette équation que nous cherchons à calculer, tout en ayant fixé, lorsque c'est possible, les volumes molaires des pôles purs, dans le cas de l'exemple présenté : V_{Prl} et V_{Pg}.

IV.2. Calcul des paramètres d'excès

Le formalisme utilisé est un formalisme matriciel qui est détaillé en Annexe 2. En effet, il s'agit ici d'inverser l'équation afin d'en déduire les paramètres inconnus $W_{Na\text{-}\square}$, $W_{\square\text{-}Na}$, $W_{Mg\text{-}Al}$ et $W_{Al\text{-}Mg}$.

Conclusion

Au cours de cette thèse nous avons choisi d'étudier les paramètres thermodynamiques de volumes molaires des smectites sodiques et calciques et des illites potassiques, le long de solutions solides définies par des substitutions cationiques classiquement rencontrées : tout d'abord la substitution pyrophyllitique, qui fait intervenir des substitutions entre les sites

interfoliaires et tétraédriques, ensuite la substitution illitique, qui a lieu entre les sites interfoliaires et octaédriques et enfin la substitution Tschermak, entre les sites tétraédriques et octaédriques. Les pôles purs que nous avons choisis sont : la pyrophyllite $Si_4Al_2\square O_{10}(OH)_2$, la M-paragonite $[Si_3Al]Al_2MO_{10}(OH)_2$ et la M-Mg-céladonite $Si_4[AlMg]MO_{10}(OH)_2$, où M est le cation interfoliaire et M = Na^+, $0.5Ca^{2+}$ et K^+ dans le cas des smectites sodiques, calciques et des illites potassiques respectivement. Ces pôles purs sont des minéraux connus et dont les volumes molaires sont connus dans la littérature, c'est pourquoi ils nous serviront de contraintes.

Pour étudier ces substitutions, nous nous sommes basés sur un modèle de solution solide non idéale asymétrique, de manière à tenir compte des interactions entre cations et considérer la substitution entre deux cations 1 et 2 non équivalente à celle entre les cations 2 et 1. Dans le système sodique l'équation du modèle est celle-ci :

$$V(x_{Na}, x_{Mg}) = (1 - x_{Na})V_{Prl} + (x_{Na} - x_{Mg})V_{Pg} + x_{Mg}V_{cel} + x_{Na}(1-x_{Na})W_{\square\text{-}Na} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Na}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Al\text{-}Mg} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg})$$

Les paramètres que nous cherchons à déterminer sont les paramètres de Margules $W_{Na\text{-}\square}$, $W_{\square\text{-}Na}$, $W_{Mg\text{-}Al}$ et $W_{Al\text{-}Mg}$.

En 1994, Ransom et Helgeson ont mis au point un modèle thermodynamique basé sur le principe de la somme des oxydes pour déterminer les volumes molaires d'un composé. Il s'agit donc d'un modèle idéal qui est donc très approché mais qui permet néanmoins d'entrevoir un ordre de grandeur. En 2002, Parra *et al.* ont développé un modèle pour les systèmes potassiques, notamment le long de la substitution Al-Mg en site octaédrique. Ils ont utilisé un modèle non idéal symétrique basé sur des échantillons naturels et des données de la littérature. Le calcul des paramètres thermodynamiques relatifs à la substitution K-□ en site interfoliaire réalisé au cours de cette thèse permettra de compléter cette étude. Enfin, en 2009, Vidal et Dubacq ont modélisé le comportement thermodynamique de la déshydratation par paliers des smectites pour des beidellites avec quatre cations interfoliaires différents (Na^+, Ca^{2+}, K^+ et Mg^{2+}). Ils ont ainsi pu déterminer le nombre de molécules d'eau interfoliaire par unité formulaire de smectite. En calculant les paramètres thermodynamiques liés aux variations de volumes molaires en fonction de la composition chimique du feuillet, nous allons pouvoir compléter leur modèle.

CHAPITRE 4 :

Résultats expérimentaux

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

Ce chapitre porte sur les résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse, notamment en termes de volumes molaires et des paramètres thermodynamiques de volumes pour les solutions solides précédemment décrites. Pour chaque cation interfoliaire seront présentés tout d'abord les résultats obtenus pour la caractérisation chimique au MEB-EDS, puis concernant les volumes molaires calculés par la méthode de Rietveld et le calcul des paramètres d'excès pour les états d'hydratation que nous avons pu atteindre expérimentalement et enfin les résultats obtenus par calcul pour les états d'hydratation non étudiés au laboratoire. Dans la suite de ce manuscrit, tous les résultats seront donnés sur la base de demies mailles de smectites, soit pour $O_{10}(OH)_2$.

Les modèles cristallographiques choisis pour les smectites et les illites sont respectivement celui de Beermann et Brockamp (2005) et de Drits *et al.* (2010), présentés dans le Chapitre 2. Afin de nous rendre compte de l'impact respectif de tous les paramètres de mailles (a, b c et β), ils seront tous affinés, bien que a et b semblent plus difficiles à déterminer à partir des diffractogrammes de rayons puisque peu de raies (h00) ou (0k0) sont bien définies. Ce choix sera discuté dans le Chapitre 5.

Les paramètres d'excès sont tout d'abord calculés pour la substitution interfoliaire à partir des échantillons ne contenant pas de Mg^{2+} (substitution pyrophyllitique), puis ces paramètres sont fixés et à partir de l'ensemble des échantillons on peut calculer les paramètres d'excès de la substitution Al-Mg. Les pôles purs dont les valeurs de volumes molaires sont connues dans la littérature, la pyrophyllite, la paragonite, la muscovite et la K-Mg-céladonite, sont fixés pour les états déshydratés et pour les illites.

Il est à noter que pour les solutions solides dans les états hydratés des smectites, les bornes en $x_{Na} = 0$ et $x_{Mg} = 0$, $x_{Na} = 1$ et $x_{Mg} = 0$, $x_{Na} = 1$ et $x_{Mg} = 1$, analogues en compositions chimiques de la pyrophyllite, de la paragonite et de la céladonite respectivement, n'existent pas dans la nature. C'est pour cette raison que ces bornes sont laissées libres lors de la régression. De plus, pour certains types d'échantillons, toute la gamme désirée n'a pu être obtenue par synthèse c'est pourquoi nous sommes contraints de définir la régression obtenue sur un intervalle de composition plus restreint, qui sera décrit ultérieurement.

Dans la suite de ce travail les notations P, I et Tk désignent respectivement les substitutions pyrophyllitique, illitique et Tschermak.

N.B. :

Dans ce chapitre, seront observées les variations de volumes molaires en fonction de la composition chimique (x_R et x_{Mg} où R est le cation interfoliaire : Na^+, $0.5Ca^{2+}$ ou K^+). Afin de représenter au mieux des phénomènes 3D en 2D nous proposons d'une part une représentation de $V = f(x_R)$, où l'influence de x_{Mg} figure grâce à des nuances de gris : plus le figuré est foncé, plus la teneur en Mg^{2+} est importante (Figure 26).

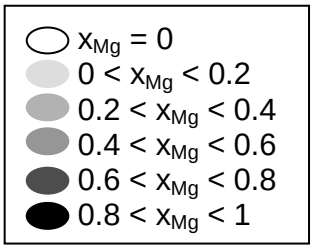


Figure 26 : Echelle de couleurs pour la substitution octaédrique

D'autre part, nous proposons une projection des variations de volume molaire sur le plan (x_R, x_{Mg}) où les variations de volume molaire sont indiquées grâce à des niveaux de gris : plus la zone est foncée, plus le volume molaire est important.

De plus, nous avons vu que la formule structurale générale est smectites et des illites dioctaédriques est : $R^+_{x-z}(Si_{4-x+y}Al_{x-y})(Al_{2-y+z}Mg_{y-z})O_{10}(OH)_2$.
Les conditions d'existence sont :

$1 \geq x-z \geq 0$	$x-y \geq 0$	$y-z \geq 0$

or on a $x-z = x_R$ et $y-z = x_{Mg}$ donc $x-y = x_R - x_{Mg}$
On peut donc écrire :
$1 \geq x_R \geq 0$ et $x_R - x_{Mg} \geq 0$ donc : $\boxed{1 \geq x_R \geq x_{Mg} \geq 0}$.
Dans la suite de ce travail, les fonctions obtenues par régression seront donc représentées dans ce domaine d'existence.

I. Les smectites sodiques

Cette partie va traiter des résultats obtenus pour les smectites dioctaédriques sodiques synthétiques dont la formule structurale générale est : $Na^{+}_{x-z}(Si_{4-x+y}Al_{x-y})(Al_{2-y+z}Mg_{y-z})O_{10}(OH)_2$.

I.1. Caractérisation chimique

Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons sont synthétisés par cristallisation en voie hydrothermale d'un gel de composition stœchiométrique puis analysés par MEB-EDS après avoir été préparés par dépôt-poudre sur un ruban adhésif carboné. Pour chaque échantillon, entre 100 et 150 analyses ont été effectuées. Le Tableau 28 résume les valeurs moyennes obtenues pour les formules structurales des smectites sodiques ainsi que les écarts-types pour chaque cation : la colonne Si correspond au taux de Si^{4+} en site tétraédrique soit 4-x+y, la colonne Al, le taux d'Al^{3+} total en sites tétraédrique et octaédrique, soit 2-2y+x+z, la colonne Mg, le taux de Mg^{2+} en site octaédrique, soit y-z et la colonne Na, le taux de Na^{+} en site interfoliaire soit x-z. Les valeurs présentées sont celles obtenues après filtrage des analyses aberrantes grâce aux critères de Vidal et Parra (2000) ; Vidal *et al.* (2001) et Parra *et al.* (2002).

Tableau 28 : Résultats obtenus pour les formules structurales des Na-smectites, sur la base $O_{10}(OH)_2$

			Si	Al	Mg	Na
Substitution Illitique	Di I 1	Moyenne	3.932	2.064	0.025	0.029
		Écart-type	0.057	0.073	0.016	0.016
	Di I 2	Moyenne	3.957	2.009	0.049	0.044
		Écart-type	0.078	0.103	0.029	0.021
	Di I 3	Moyenne	3.976	1.968	0.072	0.050
		Écart-type	0.059	0.079	0.041	0.029
	Di I 4	Moyenne	3.935	1.988	0.102	0.089
		Écart-type	0.078	0.117	0.063	0.034
	Di I 5	Moyenne	4.000	1.861	0.133	0.148
		Écart-type	0.076	0.093	0.041	0.047
	Di I 6	Moyenne	4.038	1.757	0.189	0.199
		Écart-type	0.074	0.101	0.066	0.064
	Di I 7	Moyenne	3.947	1.692	0.427	0.284
		Écart-type	0.076	0.141	0.186	0.080
	Di I 8	Moyenne	3.907	1.720	0.416	0.381
		Écart-type	0.087	0.160	0.144	0.115
	Di I 9	Moyenne	3.941	1.544	0.570	0.465
		Écart-type	0.107	0.167	0.159	0.116
Substitution Pyrophyllitique	Di P 1	Moyenne	3.921	2.095	0.000	0.032
		Écart-type	0.044	0.058	0.000	0.019
	Di P 2	Moyenne	3.946	2.048	0.000	0.069
		Écart-type	0.092	0.122	0.000	0.027
	Di P 3	Moyenne	3.867	2.141	0.000	0.108
		Écart-type	0.096	0.133	0.000	0.040
	Di P 4	Moyenne	3.829	2.187	0.000	0.120
		Écart-type	0.080	0.107	0.000	0.046
	Di P 5	Moyenne	3.852	2.163	0.000	0.105
		Écart-type	0.050	0.065	0.000	0.048
	Di P 6	Moyenne	3.698	2.303	0.000	0.298
		Écart-type	0.091	0.118	0.000	0.085
	Di P 7	Moyenne	3.634	2.359	0.000	0.387
		Écart-type	0.061	0.084	0.000	0.088
	Di P 8	Moyenne	3.416	2.609	0.000	0.509
		Écart-type	0.102	0.131	0.000	0.098
	Di P 9	Moyenne	3.382	2.606	0.000	0.653
		Écart-type	0.041	0.068	0.000	0.106
Substitution Tschermak	Di Tk 1	Moyenne	3.816	2.146	0.068	0.164
		Écart-type	0.113	0.154	0.048	0.081
	Di Tk 2	Moyenne	3.888	2.026	0.102	0.168
		Écart-type	0.115	0.156	0.052	0.083
	Di Tk 3	Moyenne	3.908	1.971	0.138	0.179
		Écart-type	0.098	0.144	0.086	0.085
	Di Tk 4	Moyenne	3.919	1.854	0.254	0.253
		Écart-type	0.113	0.199	0.169	0.097

Les résultats obtenus montrent une dispersion assez faible des analyses pour un échantillon donné. Les formules structurales moyennes calculées à partir des analyses

effectuées au MEB–EDS pour chaque échantillon sont représentées dans le diagramme ternaire présenté en Figure 27.

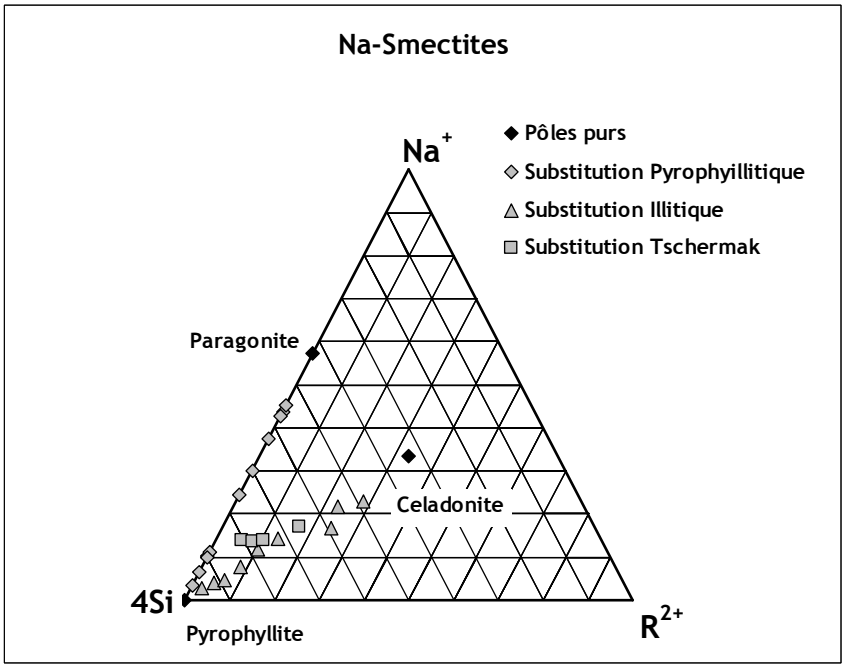


Figure 27 : Échantillons de Na-smectites analysés au MEB-EDS

Par la suite la barre d'erreur sur la composition chimique qui sera représentée pour chaque échantillon sera égale à 2σ.

I.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques

Dans cette partie, nous allons présenter les calculs de volumes molaires des smectites sodiques ainsi que les paramètres d'excès obtenus, l'équation du modèle étant :

$$V(x_{Na}, x_{Mg}) = (1 - x_{Na})V_{Prl} + (x_{Na} - x_{Mg})V_{Pg} + x_{Mg}V_{cel} + x_{Na}(1-x_{Na})W_{\square\text{-}Na} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Na}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Mg\text{-}Al} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg}) \quad \textbf{Eq. 10}$$

I.2.1. État 0W

Les smectites sodiques à l'état 0W sont obtenues après séchage à l'étuve à 150℃ pendant une nuit. Les volumes molaires de chaque échantillon ont été calculés par la méthode de Rietveld et détaillés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Valeurs de volumes molaires pour les Na-smectites 0W

		V (J/bar)	x_{Na}	x_{Mg}
Substitution Pyrophyllitique	Di P 1	12.925	0.03	0
	Di P 3	12.934	0.1	0
	Di P 4	13.033	0.12	0
	Di P 5	13.040	0.1	0
	Di P 6	13.296	0.3	0
	Di P 7	13.352	0.39	0
	Di P 8	13.578	0.51	0
Substitution Illitique	Di I 1	13.116	0.029	0.025
	Di I 2	13.191	0.044	0.049
	Di I 3	13.559	0.05	0.072
	Di I 5	12.918	0.15	0.13
	Di I 6	12.958	0.2	0.19
	Di I 7	13.124	0.28	0.43
	Di I 8	13.666	0.38	0.42
	Di I 9	13.351	0.46	0.57
Substitution Tschermak	Di Tk 1	12.928	0.16	0.068
	Di Tk 2	12.963	0.17	0.1
	Di Tk 4	13.109	0.25	0.25

Dans ces conditions, les valeurs des volumes molaires de la pyrophyllite et de la paragonite sont connues, respectivement 12.77 J/bar et 13.233 J/bar. Pour la Na-céladonite, nous avons pris comme valeur la moyenne entre plusieurs céladonites : 14.272 J/bar mais dans le calcul de la régression nous avons permis à cette valeur de varier, comme décrit dans le Chapitre 2.

Afin de mieux contraindre notre modèle, nous avons de tout d'abord déterminer les paramètres $W_{Na-\square}$ et $W_{\square-Na}$ à partir des échantillons de la substitution pyrophyllitique pour lesquels on a $x_{Mg} = 0$. L'équation Eq. 10 devient donc :

$$V(x_{Na}, 0) = (x_{Na} + 1)V_{Prl} + x_{Na}V_{Pg} + x_{Na}(1-x_{Na})W_{Na-\square} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na-\square} - W_{\square-Na}) \qquad \textbf{Eq. 11}$$

La Figure 28 représente les volumes molaires expérimentaux obtenus pour les smectites ne contenant pas de Mg^{2+} et la régression effectuée à partir de l'équation Eq. 11. L'équation de la courbe est :

$$\boxed{V(x_{Na}) = 12.76(1 - x_{Na})+13.23x_{Na}+2.327x_{Na}(1-x_{Na})-0.503x_{Na}(1-x_{Na})^2}$$

Les valeurs des paramètres de Margules sont donc : $\mathbf{W_{\square-Na} = 2.327}$ **J/bar** et $W_{Na-\square} - W_{\square-Na} = -0.503$ J/bar d'où $\mathbf{W_{Na-\square} = 1.824}$ **J/bar**.

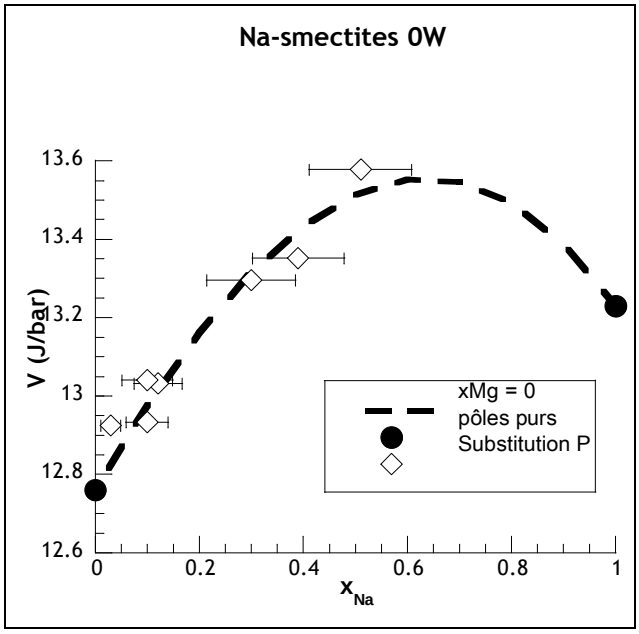


Figure 28 : Variations de volumes pour x_{Mg} = 0

Pour calculer les paramètres de Margules relatifs à la substitution Al-Mg en site octaédrique, il convient maintenant de prendre en compte tous les échantillons. La Figure 29 représente l'ensemble des volumes molaires expérimentaux pour les smectites sodiques déshydratées en fonction de la substitution en Na^+ ainsi que les courbes de régressions calculées avec l'équation Eq. 10. Les différents taux de Mg^{2+} sont signalés par les différentes nuances de gris.

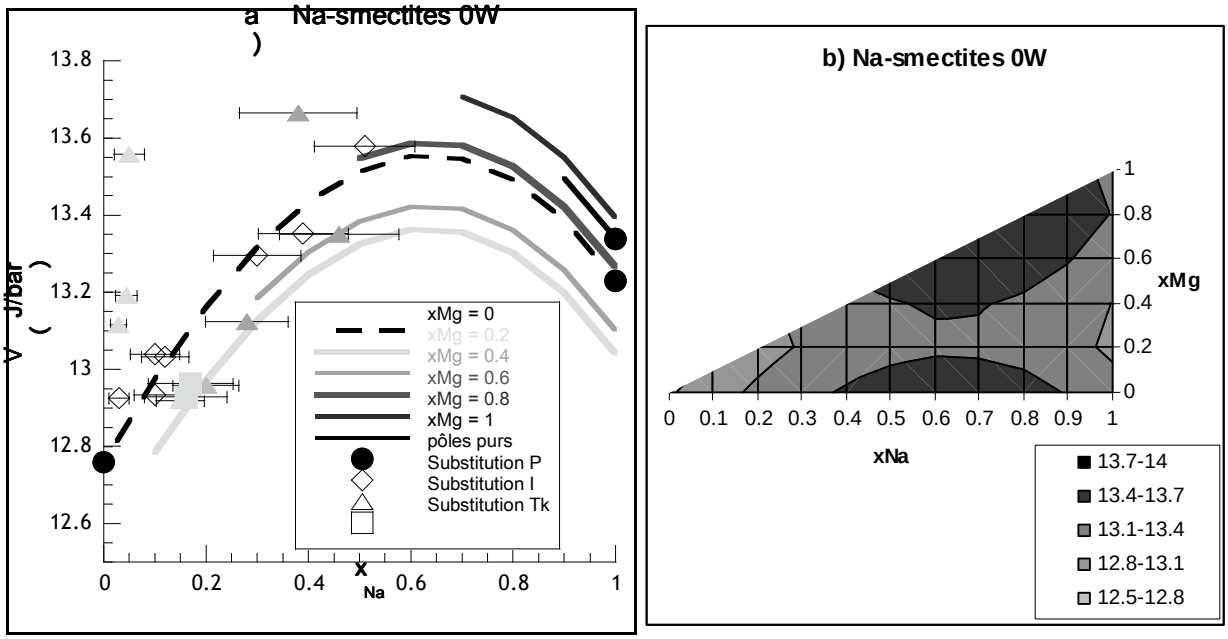


Figure 29 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 0W ; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg})

L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Na},x_{Mg}) = 12.76(1 - x_{Na})+13.23(x_{Na}-x_{Mg})+13.34x_{Mg}+2.327x_{Na}(1-x_{Na})-0.503x_{Na}(1-x_{Na})^2+1.064x_{Mg}(1-x_{Mg})-2.980x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

Les paramètres de Margules pour la substitution Al-Mg sont donc : $\mathbf{W_{Al-Mg}}$ **= 1.064 J/bar** et W_{Mg-Al} - W_{Al-Mg} = -2.980 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg-Al}}$ **= -1.916 J/bar**. Grâce à cette régression, nous avons également pu déterminer le volume molaire de la Na-Mg-céladonite ($Si_4(AlMg)Na$) : $\mathbf{V_{cel}}$ **= 13.34 J/bar**. En raison de l'absence de points expérimentaux dans une partie de la gamme de composition chimique considérée, nous pouvons dire que la régression obtenue est fiable pour $\mathbf{x_{Na}}$ **compris entre 0 et 0.6 et** $\mathbf{x_{Mg}}$ **compris entre 0 et 0.6**.

I.2.2. État 2W

Comme nous l'avons vu précédemment, l'état 2W est obtenu en immergeant la smectite sodique dans une solution de NaCl à 300 g/L.

Les bornes de la fonction ne sont pas fixées du fait que la pyrophyllite, la paragonite et la céladonite n'existent pas à l'état hydraté. Tout d'abord on calcule les paramètres de Margules relatifs à la substitution Na-□ en site interfoliaire à partir des échantillons de la substitution Pyrophyllitique, qui ne contiennent pas de Mg^{2+} à partir de l'Eq. 11 (Figure 30).

L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Na}) = 18.88(1 - x_{Na})+20.49x_{Na}+1.944x_{Na}(1-x_{Na})+7.913x_{Na}(1-x_{Na})^2$$

On en déduit les paramètres : $\mathbf{W_{□-Na}}$ **= 1.944 J/bar** et $W_{Na-□}$ - $W_{□-Na}$ = 7.913 J/bar d'où $\mathbf{W_{Na-□}}$ **= 9.857 J/bar**. On peut également calculer les bornes pour x_{Na} = 0, V (0) = 18.88 J/bar et pour x_{Na} = 1, V (1) = 20.49 J/bar.

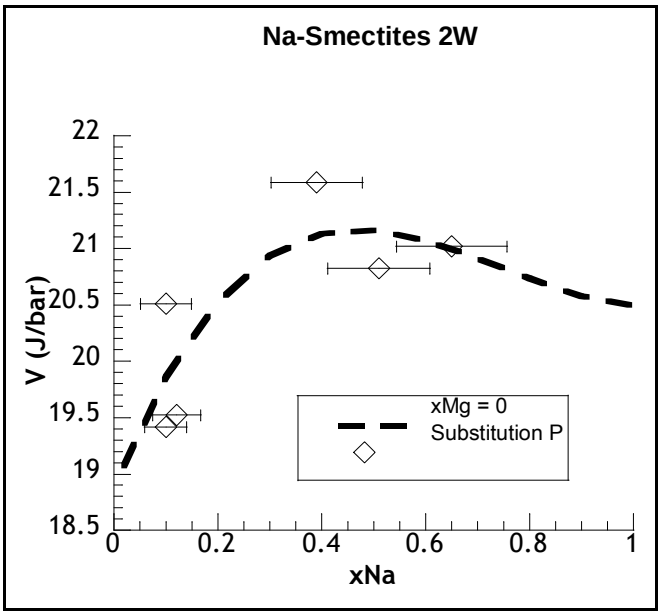


Figure 30 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0

Ensuite, on fixe les paramètres précédemment calculés pour en déduire les paramètres de Margules relatifs à la substitution Al-Mg en site octaédrique (Figure 31) à partir de l'Eq. 10. L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Na},x_{Mg}) = 18.88(1 - x_{Na})+20.49(x_{Na}-x_{Mg})+21.03x_{Mg}+1.944x_{Na}(1-x_{Na})+7.913x_{Na}(1-x_{Na})^2+3.504x_{Mg}(1-x_{Mg})-3.064x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

On obtient : $\mathbf{W_{Al-Mg}}$ **= 3.504 J/bar** et W_{Mg-Al} - W_{Al-Mg} = -3.064 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg-Al}}$ **= 0.440 J/bar**. On peut également calculer la valeur de la borne pour x_{Na} = 1 et x_{Mg} = 1 :V(1,1) = 21.03 J/bar.

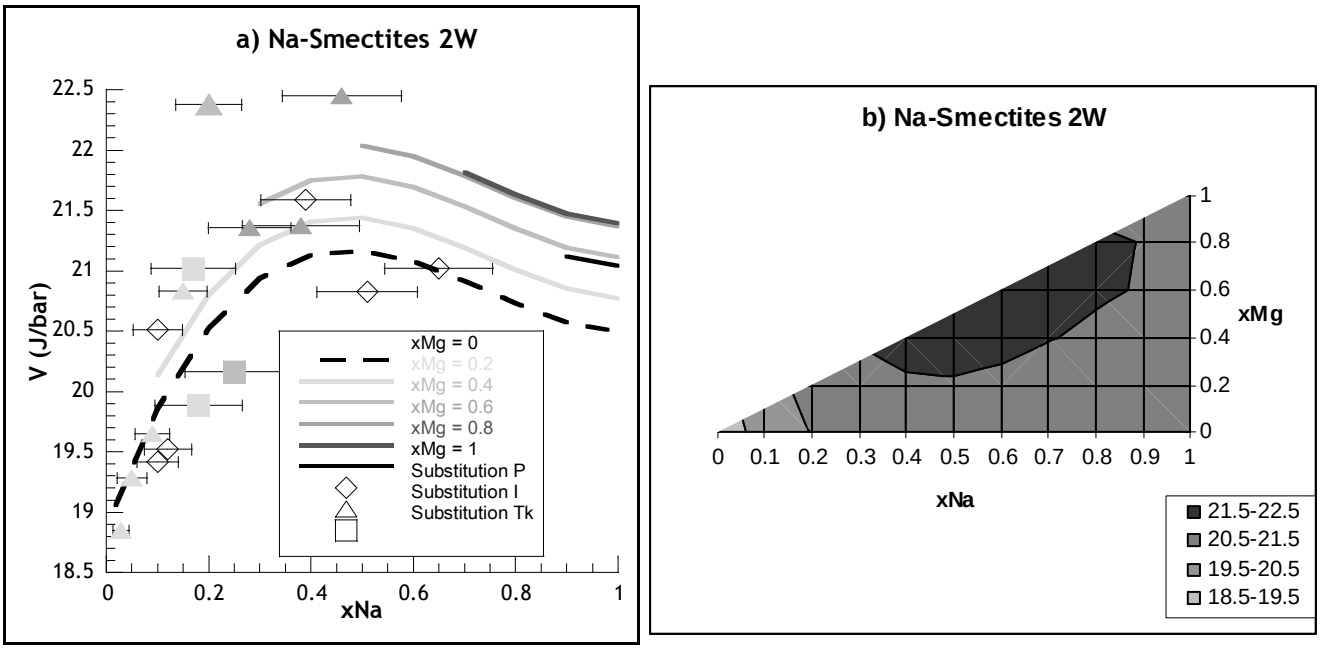


Figure 31 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 2W; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg})

I.2.3. État 3W

L'état 3W est obtenu en immergeant la Na-smectite dans de l'eau pure, comme décrit dans le chapitre précédent.

De la même façon que pour le cas précédent, les bornes de la fonction ne sont pas fixées du fait que les pôles purs choisis n'existent pas à l'état hydraté.

L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Na}) = 26.33(1 - x_{Na})+25.08x_{Na}-1.970x_{Na}(1-x_{Na})-0.236x_{Na}(1-x_{Na})^2$$

Les paramètres de Margules de la substitution Na-□, sont calculés à partir des échantillons ne contenant pas de Mg^{2+} (Figure 32) à partir de l'Eq. 11 : $\mathbf{W_{□-Na} = -1.970}$ **J/bar** et $W_{Na-□} - W_{□-Na}$ = -0.236 J/bar d'où $\mathbf{W_{Na-□} = -2.206}$ **J/bar**. On peut également calculer les bornes pour x_{Na} = 0, V (0) = 26.33 J/bar et pour x_{Na} = 1, V (1) = 25.08 J/bar.

En raison de l'absence de points expérimentaux sur l'ensemble de la gamme de compositions chimiques considérées, nous pouvons affirmer que notre modèle est fiable pour **x_{Na} compris entre 0 et 0.7 et x_{Mg} compris entre 0 et 0.8**.

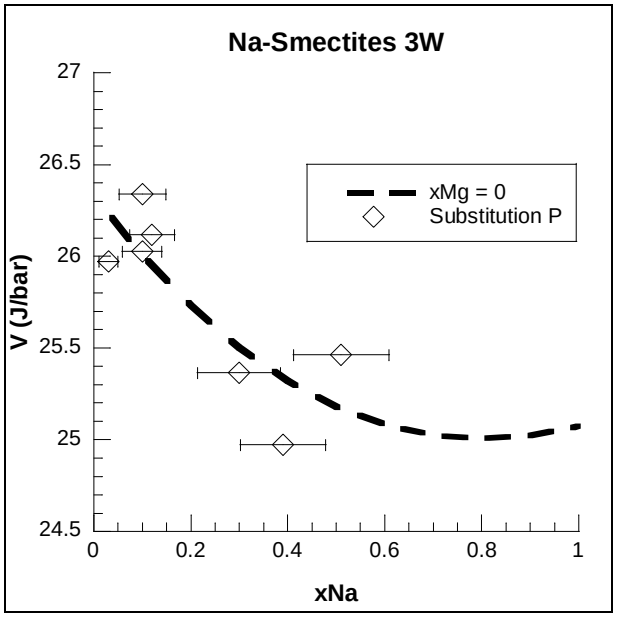


Figure 32 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0

Ensuite on fixe les paramètres précédemment établis et on calcule les paramètres d'excès liés à la substitution Al-Mg en site octaédrique à partir de l'Eq. 10.L'équation de la courbe (Figure 33) est :

$$V(x_{Na}, x_{Mg}) = 26.33(1 - x_{Na})+25.08(x_{Na}-x_{Mg})+25.26\, x_{Mg}-1.970x_{Na}(1-x_{Na})-0.236x_{Na}(1-x_{Na})^2-9.154x_{Mg}(1-x_{Mg})+18.521x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

On a $\mathbf{W_{Al\text{-}Mg}}$ **= -9.154 J/bar** et $W_{Mg\text{-}Al}$ - $W_{Al\text{-}Mg}$ = 18.521 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al}}$ **= 9.367 J/bar**. On peut également calculer la valeur de la borne pour x_{Na} = 1 et x_{Mg} = 1 :V(1,1) = 25.26 J/bar.

En raison de l'absence de points expérimentaux sur l'ensemble de la gamme de compositions chimiques considérées, nous pouvons affirmer que notre modèle est fiable pour $\mathbf{x_{Na}}$ **compris entre 0 et 0.6 et** $\mathbf{x_{Mg}}$ **compris entre 0 et 0.8**.

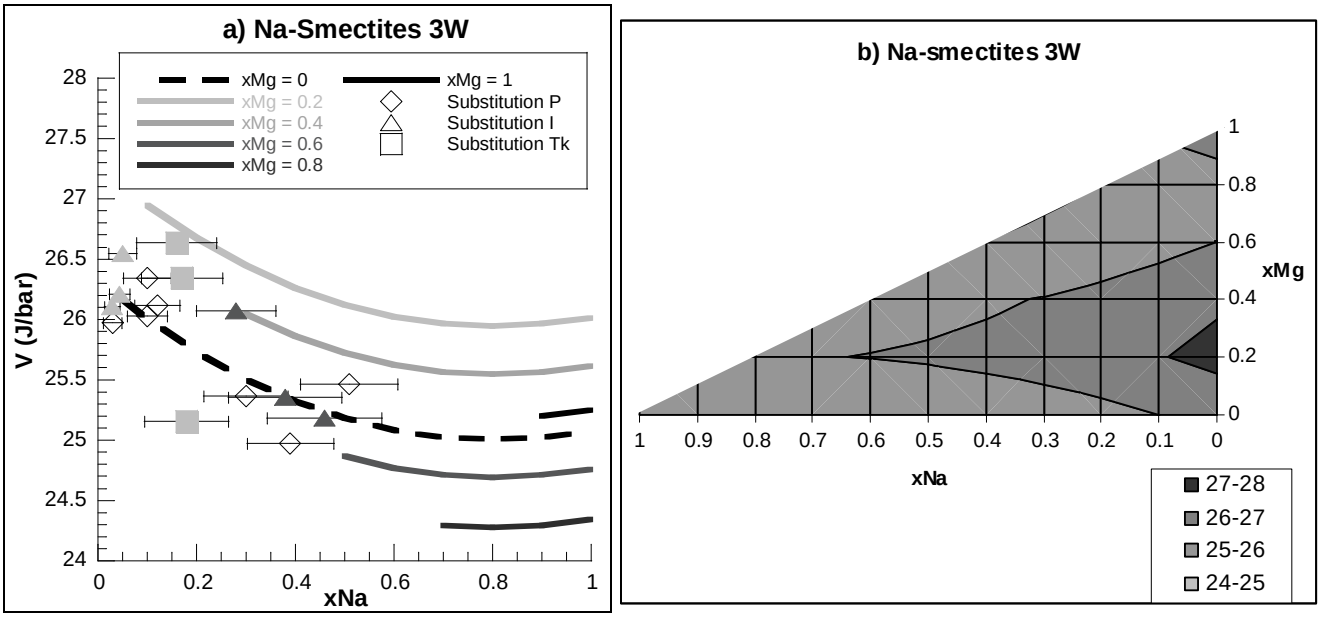


Figure 33 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 3W ; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg})

I.2.4. Adéquation du modèle

Afin de déterminer un degré d'adéquation de notre modèle vis-à-vis des résultats expérimentaux nous avons calculé l'écart entre les données du modèles et les valeurs expérimentales trouvées (Figure 34), pour chacun des états d'hydratation. On trouve un écart maximum de 8vol% entre les volumes molaires expérimentaux et les volumes molaires calculés par notre modèle, ce qui implique une bonne adéquation du modèle par rapport à l'expérience. Cet écart semble être indépendant du taux de substitution de la smectite ainsi que de son état d'hydratation.

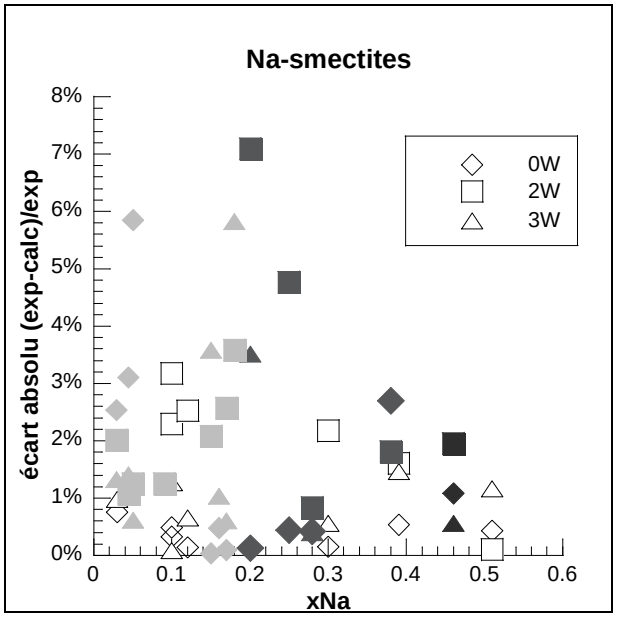


Figure 34 : Adéquation du modèle pour les Na-smectites

I.3. Calcul pour le degré d'hydratation manquant : 1W

Les paramètres thermodynamiques correspondants à l'état d'hydratation 1W ont été calculés à partir du modèle de Dubacq *et al.* (2010). En effet, les volumes molaires ont été calculés à partir des formules proposées dans leur étude. L'équation de la courbe (Figure 35) est :

$$V(x_{Na},x_{Mg}) = 15.89(1 - x_{Na})+16.89(x_{Na}-x_{Mg})+17.33x_{Mg}+3.801x_{Na}(1-x_{Na})+0.187x_{Na}(1-x_{Na})^2+0.496x_{Mg}(1-x_{Mg})-0.259x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

On en a déduit les paramètres de la régression ainsi effectuée : $\mathbf{W_{\square\text{-}Na}}$ **= 3.801 J/bar** et $W_{Na\text{-}\square}$ - $W_{\square\text{-}Na}$ = 0.187 J/bar d'où $\mathbf{W_{Na\text{-}\square}}$ **= 3.988 J/bar** pour la substitution Na-□ en site interfoliaire**,** et $\mathbf{W_{Al\text{-}Mg}}$ **= 0.496 J/bar** et $W_{Mg\text{-}Al}$ - $W_{Al\text{-}Mg}$ = -0.259 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al}}$ **= 0.2375 J/bar** pour la substitution Al-Mg en site octaédrique. On peut également calculer les bornes en x_{Na} =0 et 1 et en x_{Mg} = 0 et 1 : on a V(0,0) = 15.89 J/bar, V (1,0) = 16.89 J/bar et V (1,1) = 17.33 J/bar.

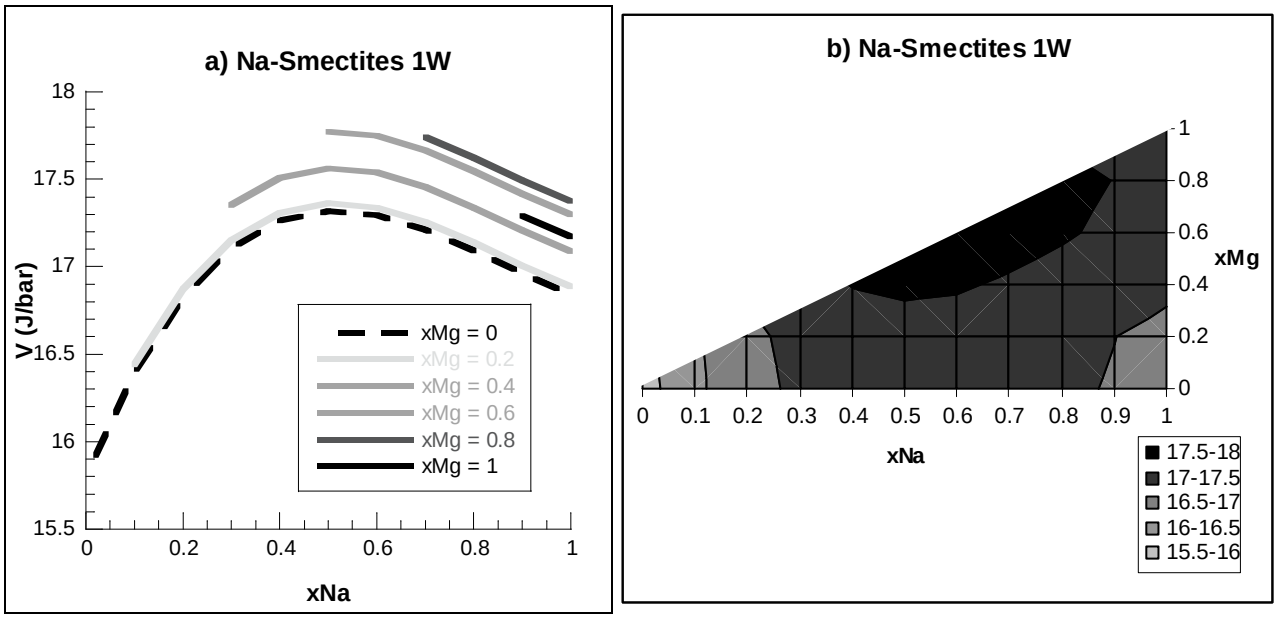


Figure 35 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 1W ; a) V = f(x_{Na}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Na}, x_{Mg})

En résumé sur les Na-smectites

Nous avons synthétisé 22 échantillons de smectites sodiques de compositions chimiques variées. Les analyses MEB-EDS montrent une dispersion faible des résultats pour un échantillon donné, on peut donc de façon fiable remonter à la formule structurale de chaque échantillon. Ensuite, la caractérisation cristallographique a permis de calculer les volumes molaires de chaque smectite et de la mettre en regard avec la composition chimique par le biais de 2 paramètres : x_{Na} et x_{Mg}, et ce pour plusieurs états d'hydratation. Les paramètres calculés sont récapitulés dans le Tableau 30. L'écart entre les valeurs de volumes molaires expérimentales et les valeurs calculées par le modèle a été mesuré et il en résulte un écart maximum de 8vol%, ce qui atteste une bonne adéquation de notre modèle, qui est fiable pour des valeurs de x_{Na} et x_{Mg} comprises entre 0 et 0.6.

Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres de Margules pour les Na-smectites (valeurs en J/bar)

	$W_{\square\text{-Na}}$	$W_{\text{Na-}\square}$	$W_{\text{Al-Mg}}$	$W_{\text{Mg-Al}}$
0W[1]	2.327	1.824	1.064	-1.916
1W[2]	3.801	3.988	0.496	0.237
2W[1]	1.944	9.857	3.504	0.440
3W[1]	-1.970	-2.206	-9.154	9.367

[1] Valeurs obtenues expérimentalement

[2] Valeurs obtenues par calculs

II. Les smectites calciques

Cette partie va traiter des résultats obtenus pour les smectites dioctaédriques calciques dont la formule structurale générale est : $Ca^{2+}_{0.5(x-z)}(Si_{4-x+y}Al_{x-y})(Al_{2-y+z}Mg_{y-z})O_{10}(OH)_2$.

II.1. Caractérisation chimique

Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons de smectites calciques ont été obtenus par échanges cationiques réalisés sur des smectites sodiques synthétiques. Le Tableau 31 détaille les valeurs moyennes obtenues pour chaque élément pour chacun des échantillons de Ca-smectites.

Tableau 31 : Résultats obtenus pour les formules structurales des Ca-smectites, sur la base $O_{10}(OH)_2$

			Si	Al	Mg	Ca
Substitution Illitique	Di I Ca 1	Moyenne	3.947	2.015	0.021	0.049
		Écart-type	0.058	0.078	0.035	0.032
	Di I Ca 2	Moyenne	3.987	1.963	0.038	0.033
		Écart-type	0.061	0.088	0.051	0.033
	Di I Ca 3	Moyenne	3.972	1.974	0.037	0.045
		Écart-type	0.071	0.091	0.040	0.037
	Di I Ca 4	Moyenne	3.975	1.934	0.079	0.042
		Écart-type	0.079	0.093	0.032	0.033
	Di I Ca 5	Moyenne	3.963	1.883	0.122	0.096
		Écart-type	0.074	0.083	0.028	0.048
	Di I Ca 6	Moyenne	3.979	1.729	0.292	0.111
		Écart-type	0.062	0.064	0.092	0.067
	Di I Ca 7	Moyenne	4.000	1.625	0.375	0.190
		Écart-type	3.927	1.681	0.428	0.159
	Di I Ca 8	Moyenne	0.055	0.073	0.079	0.026
		Écart-type	4.000	1.500	0.500	0.250
	Di I Ca 9	Moyenne	3.859	1.487	0.709	0.251
		Écart-type	0.073	0.143	0.168	0.079
	Di I Ca 10	Moyenne	4.000	1.300	0.700	0.350
		Écart-type	3.968	1.402	0.586	0.375

	Di I Ca 11	Moyenne	0.082	0.146	0.165	0.092
		Écart-type	4.000	1.200	0.800	0.400
	Di I Ca 12	Moyenne	3.962	1.228	0.812	0.421
		Écart-type	0.079	0.081	0.156	0.088
Substitution Pyrophyllitique	**Di P Ca 7**	Moyenne	3.523	2.494	0.000	0.213
		Écart-type	0.044	0.049	0.000	0.031
	Di P Ca 8	Moyenne	3.168	2.917	0.000	0.288
		Écart-type	0.151	0.196	0.000	0.035
	Di P Ca 9	Moyenne	3.171	2.942	0.000	0.108
		Écart-type	0.088	0.109	0.000	0.043
	Di P Ca 10	Moyenne	3.343	2.648	0.000	0.342
		Écart-type	0.102	0.134	0.000	0.048
	Di P Ca 11	Moyenne	3.319	2.711	0.000	0.285
		Écart-type	0.095	0.095	0.000	0.097
	Di P Ca 12	Moyenne	3.243	2.739	0.000	0.393
		Écart-type	0.074	0.069	0.000	0.073
Substitution Tschermak	**Di Tk Ca 1**	Moyenne	3.709	2.233	0.108	0.109
		Écart-type	0.096	0.116	0.041	0.037
	Di Tk Ca 2	Moyenne	3.829	2.046	0.153	0.065
		Écart-type	0.108	0.124	0.066	0.048
	Di Tk Ca 3	Moyenne	3.841	1.917	0.302	0.128
		Écart-type	0.055	0.078	0.045	0.022
	Di Tk Ca 4	Moyenne	3.914	1.818	0.337	0.082
		Écart-type	0.073	0.078	0.087	0.037

La Figure 36 montre la position de la gamme de compositions chimiques étudiées pour les Ca-smectites dans un diagramme ternaire. On constate que les échantillons sont bien dispersés dans le triangle pyrophyllite-paragonite-céladonite qui nous intéresse.

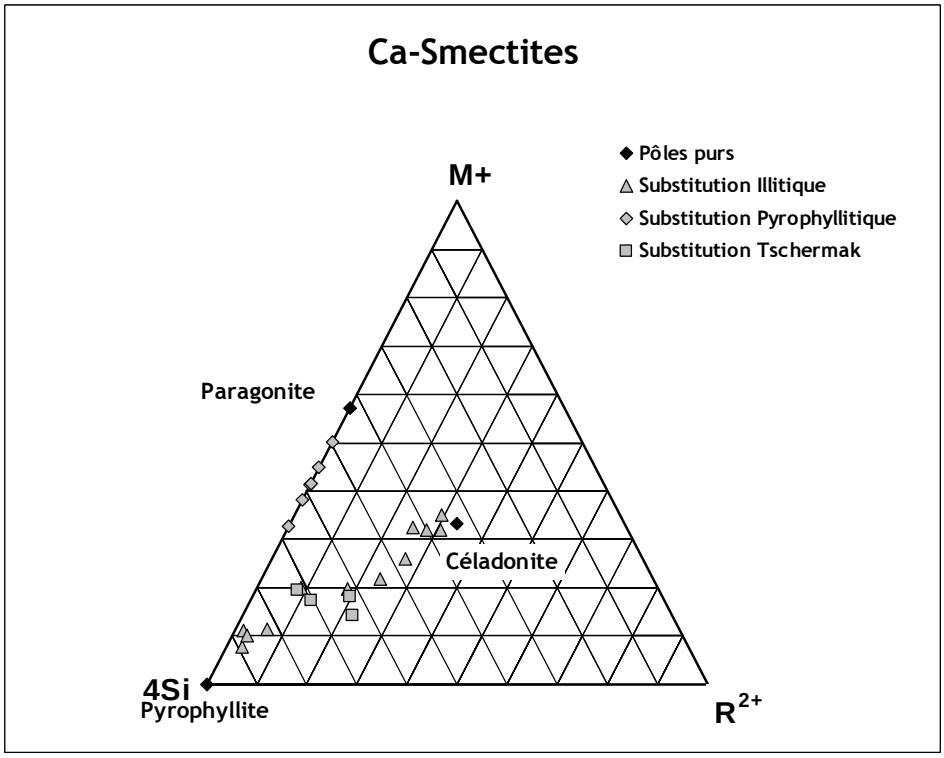


Figure 36 : Échantillons de Ca-smectites analysés au MEB-EDS

II.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques

De la même façon que pour les smectites sodiques, nous cherchons à déterminer les paramètres de l'équation suivante :

$$V(x_{Ca}, x_{Mg}) = (1 - 2x_{Ca})V_{Prl} + (2x_{Ca} - x_{Mg})V_{Pg} + x_{Mg}V_{cel} + x_{Na}(1-2x_{Ca})W_{\square\text{-}Ca} + 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2(W_{Ca\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Ca}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Al\text{-}Mg} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg}) \quad \textbf{Eq. 12}$$

II.2.1. État 0W

En suivant la même méthodologie que pour les échantillons sodiques, on cherche tout d'abord à calculer les paramètres de Margules de la substitution Ca-□.

$$V(x_{Ca}, 0) = (1 - 2x_{Ca})V_{Prl} + 2x_{Ca}V_{Pg} + 2x_{Ca}(1 - 2x_{Ca})W_{\square\text{-}Ca} + 2x_{Ca}(1 - 2x_{Ca})^2(W_{Ca\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Ca}) \quad \textbf{Eq. 13}$$

Dans ce cas-ci, nous disposons de la valeur du volume molaire de la pyrophyllite mais celui de l'autre pôle pur, la Ca-paragonite ($(Si_3Al)Al_2Ca_{0.5}O_{10}(OH)_2$) est inconnu, nous

avons donc laissé cette borne varier. La Figure 37 représente les volumes molaires de smectites calciques ne contenant pas de Mg^{2+} ainsi que la régression obtenue.

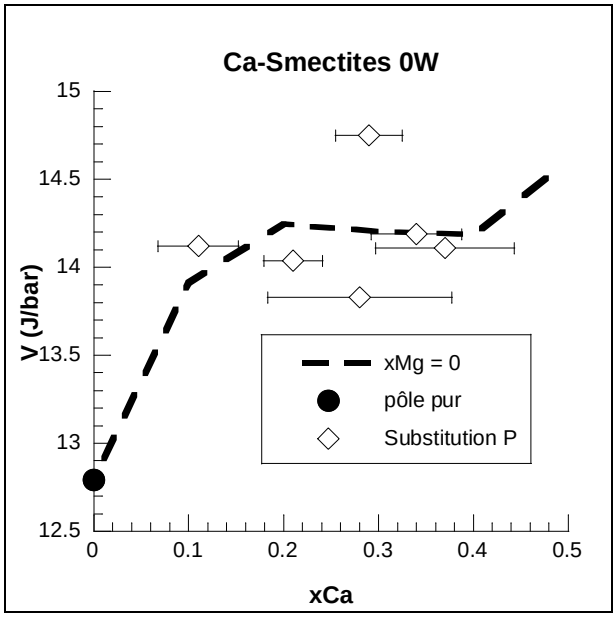


Figure 37 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0

L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Ca}) = 12.76(1 - 2x_{Ca})+14.60\ 2x_{Ca}-2.035\ 2x_{Ca}\ (1-2x_{Ca})+8.461\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2$$

On en déduit les paramètres de Margules calculés : $\mathbf{W_{\square\text{-}Ca} = -2.035}$ **J/bar** et $W_{Ca\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Ca}$ = 8.461 J/bar d'où $\mathbf{W_{Ca\text{-}\square} = 6.426}$ **J/bar**, ainsi que le volume molaire du pôle pur Ca-paragonite ($(Si_3Al)Al_2Ca_{0.5}$) : $\mathbf{V_{Pg} = 14.60}$ **J/bar**.

De la même façon que pour les smectites sodiques, on peut calculer les paramètres de la substitution Al-Mg en fixant les paramètres préalablement définis et en tenant compte de l'ensemble des échantillons (Figure 38).

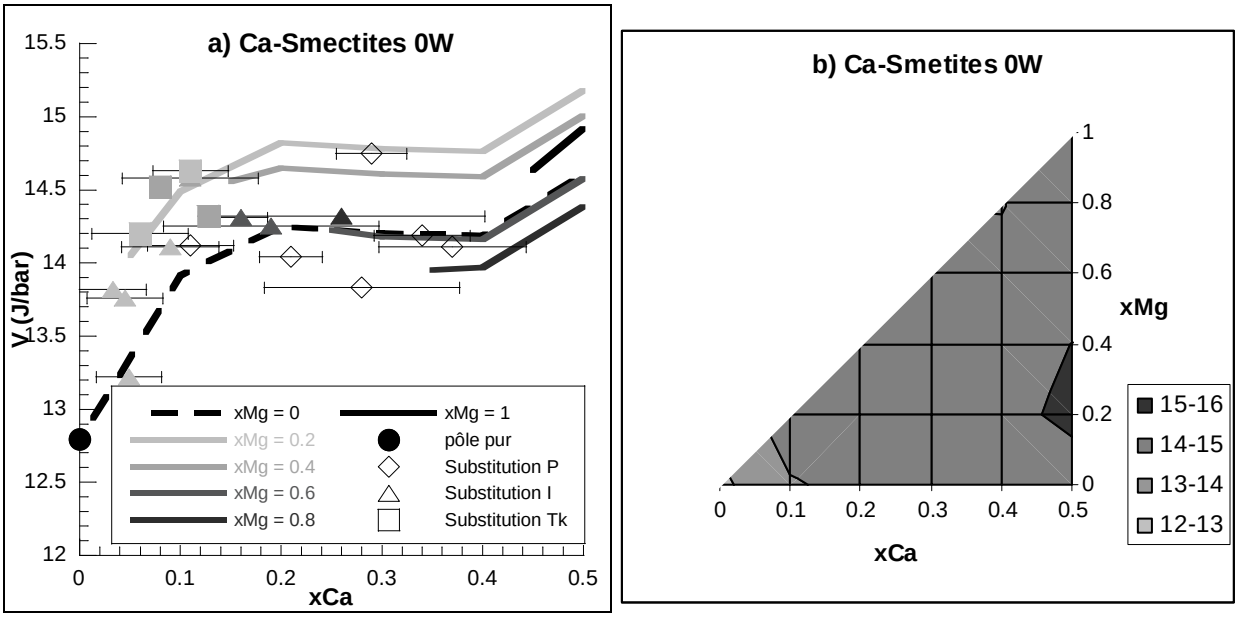


Figure 38 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 0W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Ca},x_{Mg}) = 12.76(1 - 2x_{Ca})+14.60(2x_{Ca}-x_{Mg})+14.92x_{Mg}-2.035\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})+8.461\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2-4.993x_{Mg}(1-x_{Mg})+10.233x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

Les paramètres de Margules pour la substitution Al-Mg sont donc : $\mathbf{W_{Al\text{-}Mg} = -4.993}$ **J/bar** et $W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg}$ = 10.233 J/bar d'où $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al} = 5.240}$**J/bar**. On en déduit également le volume molaire de la Ca-Mg-céladonite ($Si_4(AlMg)Ca_{0.5}$) $\mathbf{V_{cel} = 14.92}$ **J/bar**.

En raison de l'absence de points expérimentaux sur l'ensemble de la gamme de compositions chimiques considérées, nous pouvons affirmer que notre modèle est fiable pour $\mathbf{x_{Ca}}$ **compris entre 0 et 0.4 et** $\mathbf{x_{Mg}}$ **compris entre 0 et 0.8**.

II.2.2. État 3W

L'état 3W est obtenu en immergeant la Ca-smectite dans de l'eau pure, comme décrit dans le chapitre précédent.

De la même façon que pour les Na-smectites hydratées, les bornes de la fonction ne sont pas fixées du fait que les pôles purs choisis n'existent pas à l'état hydraté. On cherche à déterminer les paramètres de l'Eq. 13. La Figure 39 représente la variation du volume molaire en fonction du taux de substitution en Ca^{2+}.

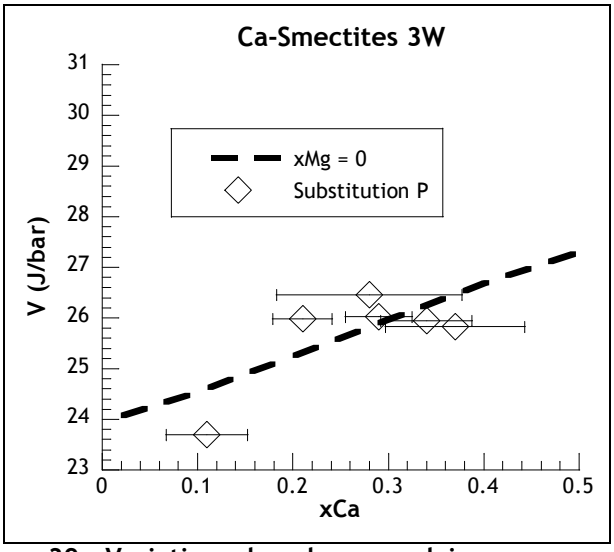


Figure 39 : Variations de volumes molaires pour x_{Mg} = 0

L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Ca}) = 23.95\,(1 - 2x_{Ca}) + 27.31\,2x_{Ca} + 0.555\,2x_{Ca}(1-2x_{Ca}) - 1.293\,2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2$$

On a $\mathbf{W_{\square\text{-}Ca} = 0.555}$ **J/bar** et $W_{Ca\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Ca}$ = -1.293 J/bar d'où $\mathbf{W_{Ca\text{-}\square} = -0.738}$ **J/bar.** On peut en déduire les valeurs des bornes en x_{Ca} = 0 et x_{Ca} = 0.5 : V(0) = 23.95 J/bar et V (0.5) = 27.31 J/bar.

Ensuite on fixe les paramètres précédemment établis et on calcule les paramètres d'excès liés à la substitution Al-Mg en site octaédrique à partir de l'Eq. 12. L'équation de la courbe (Figure 40) est :

$$V(x_{Ca},x_{Mg}) = 23.95(1 - 2x_{Ca}) + 27.31(2x_{Ca}-x_{Mg}) + 28.96x_{Mg} + 0.555\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca}) - 1.293\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2 - 13.511x_{Mg}(1-x_{Mg}) + 38.360x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

On a $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al} = -13.511}$ **J/bar** et $W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg}$ = 38.360 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al} = 24.849}$ **J/bar**. On peut également calculer la valeur de la borne pour x_{Ca} = 0.5 et x_{Mg} = 1 :V(0.5,1) = 28.96 J/bar.

En raison de l'absence de points expérimentaux sur l'ensemble de la gamme de compositions chimiques considérées, nous pouvons affirmer que notre modèle est fiable pour **x_{Ca} compris entre 0 et 0.4 et x_{Mg} compris entre 0 et 0.8**.

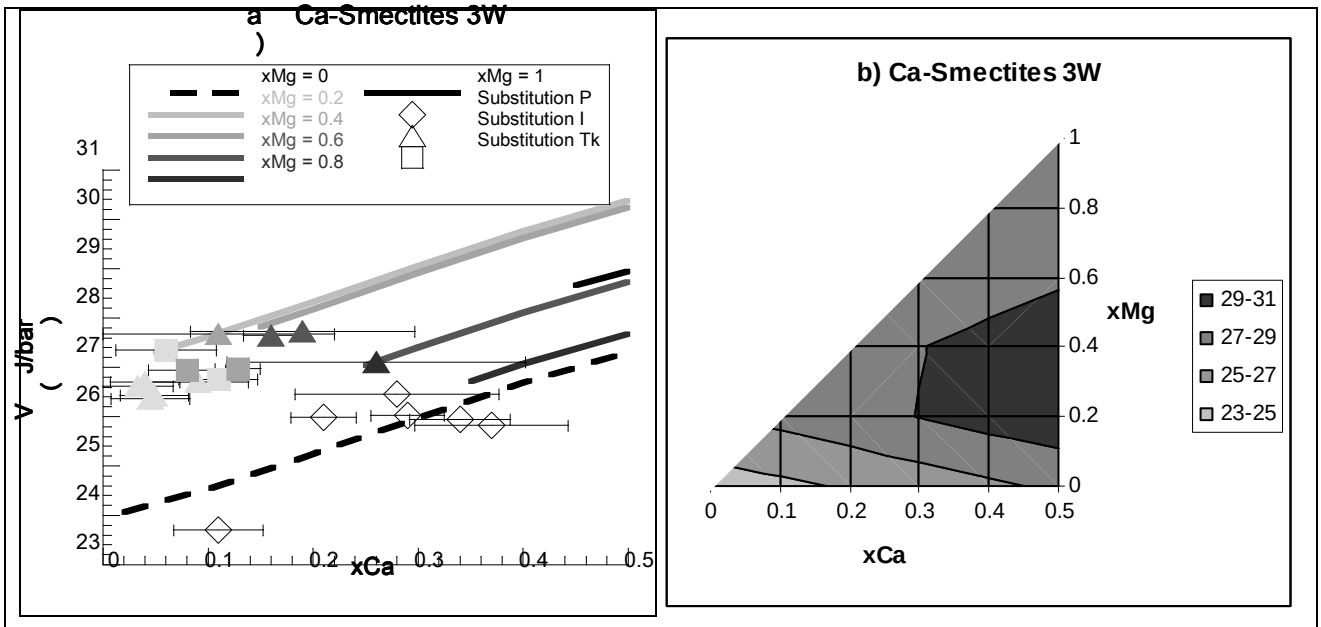


Figure 40 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 3W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

II.2.3. Adéquation du modèle

De la même façon que pour les Na-smectites, nous avons cherché à déterminer l'écart maximum entre les valeurs de volumes molaires mesurées expérimentalement et celles calculées grâce à notre modèle (Figure 41). Il en résulte un écart maximum de 7vol% pour les deux états d'hydratation considérés. L'écart semble indépendant de la composition chimique et de l'état d'hydratation.

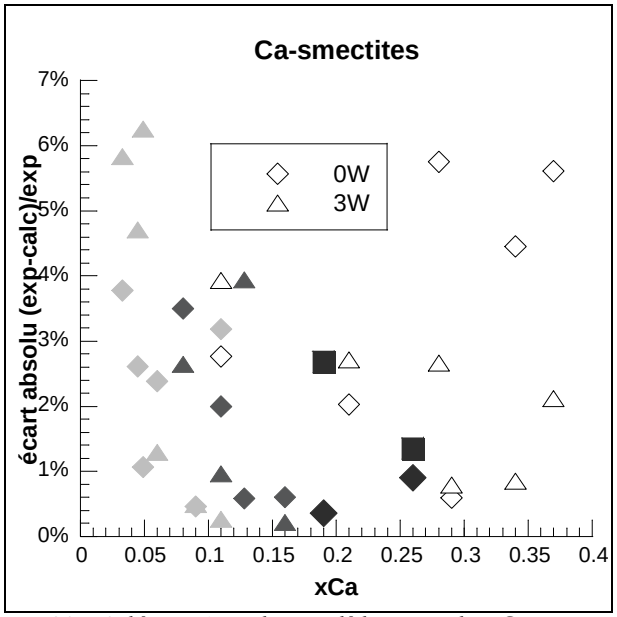


Figure 41 : Adéquation du modèle pour les Ca-smectites

II.3. Calcul pour les degrés d'hydratation manquants

II.3.1. État 1W

Les paramètres thermodynamiques correspondants à l'état d'hydratation 1W ont été calculés à partir du modèle de Dubacq *et al.* (2010). En effet, les volumes molaires ont été calculés à partir des formules proposées dans leur étude et l'équation de la courbe est :

$$V(x_{Ca},x_{Mg}) = 15.86(1 - 2x_{Ca})+18.60(2x_{Ca}-x_{Mg})+20.36x_{Mg}-1.919\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})+4.487\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2-13.186x_{Mg}(1-x_{Mg})+27.551x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

On en déduit les paramètres de la régression ainsi effectuée (Figure 42) : $\mathbf{W_{\square\text{-}Ca}}$ **= -1.919 J/bar** et $W_{Ca\text{-}\square}$ - $W_{\square\text{-}Ca}$ = 4.487 J/bar d'où $\mathbf{W_{Ca\text{-}\square}}$ **= 2.568 J/bar** pour la substitution Ca-□ en site interfoliaire**,** et $\mathbf{W_{Al\text{-}Mg}}$ **= -13.186 J/bar** et $W_{Mg\text{-}Al}$ - $W_{Al\text{-}Mg}$ = 27.551 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al}}$ **= -14.365 J/bar** pour la substitution Al-Mg en site octaédrique. On peut également calculer les bornes en x_{Ca} =0 et 0.5 et en x_{Mg} = 0 et 1 : on a V(0,0) = 15.86 J/bar, V (0.5,0) = 18.60 J/bar et V (0.5,1) = 20.36 J/bar.

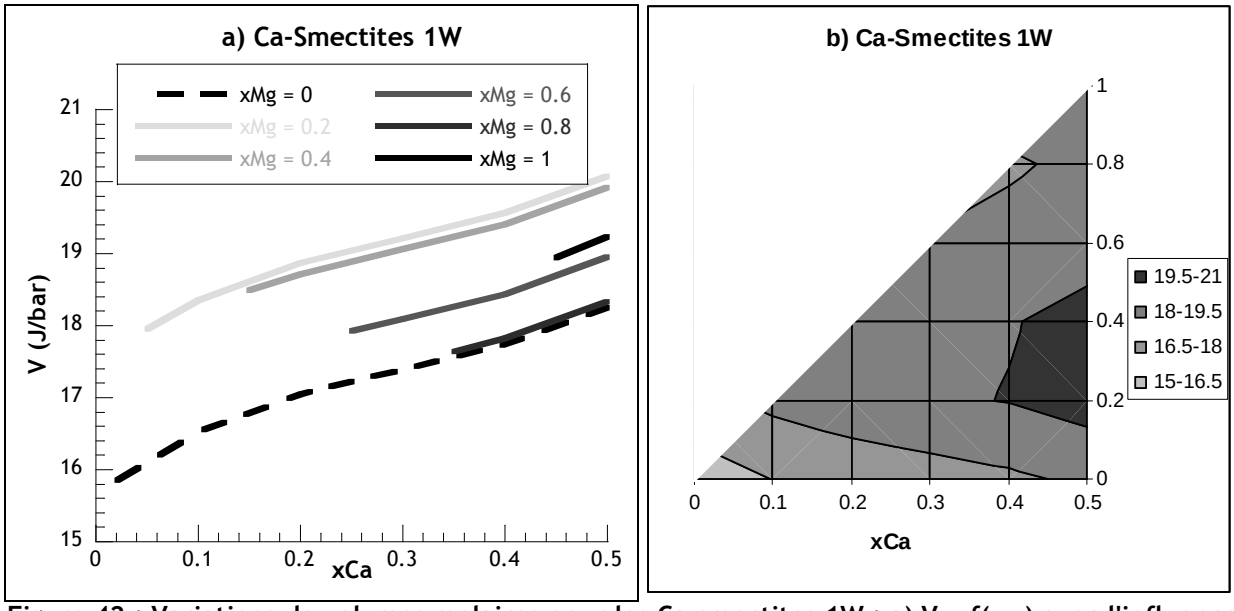


Figure 42 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 1W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

II.3.2. État 2W

Les paramètres thermodynamiques correspondants à l'état d'hydratation 2W ont été calculés à partir du modèle de Dubacq *et al.* (2010). En effet, les volumes molaires ont été

calculés à partir des formules proposées dans leur étude puis on en a déduit les paramètres de la régression ainsi effectuée (Figure 43). L'équation de la courbe est :

$$V(x_{Ca},x_{Mg}) = 19.27(1 - 2x_{Ca})+22.53(2x_{Ca}-x_{Mg})+23.71x_{Mg}-4.039\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})+6.792\ 2x_{Ca}(1-2x_{Ca})^2-9.564x_{Mg}(1-x_{Mg})+23.595x_{Mg}(1-x_{Mg})^2$$

Les paramètres de Margules sont donc : $\mathbf{W_{\square\text{-}Ca} = -4.039}$ **J/bar** et $W_{Ca\text{-}\square} - W_{\square\text{-}Ca}$ = 6.792 J/bar d'où $\mathbf{W_{Ca\text{-}\square} = 2.753}$ **J/bar** pour la substitution Ca-□ en site interfoliaire**,** et $\mathbf{W_{Al\text{-}Mg} = -9.564}$ **J/bar** et $W_{Mg\text{-}Al} - W_{Al\text{-}Mg}$ = 23.595 J/bar, d'où $\mathbf{W_{Mg\text{-}Al} = 14.031}$ **J/bar** pour la substitution Al-Mg en site octaédrique. On peut également calculer les bornes en x_{Ca} =0 et 0.5 et en x_{Mg} = 0 et 1 : on a V(0,0) = 19.27 J/bar, V (0.5,0) = 22.53 J/bar et V (0.5,1) = 23.71 J/bar.

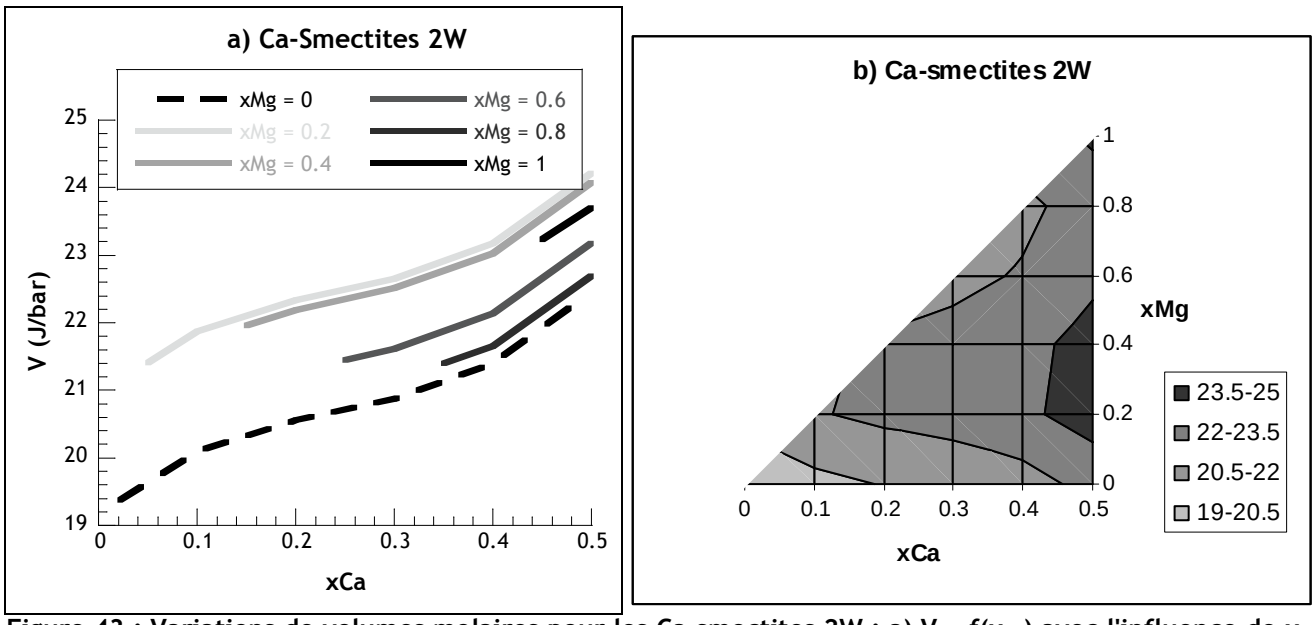


Figure 43 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 2W ; a) V = f(x_{Ca}) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

En résumé sur les Ca-smectites

Nous avons synthétisé 22 échantillons de smectites calciques de compositions chimiques variées. Les analyses MEB-EDS montrent une dispersion faible des résultats pour un échantillon donné, on peut donc de façon fiable remonter à la formule structurale de chaque échantillon. Ensuite, la caractérisation cristallographique a permis de calculer les volumes molaires de chaque smectite et de la mettre en regard avec la composition chimique par le biais de 2 paramètres : x_{Na} et x_{Mg}, et ce pour plusieurs états d'hydratation. Les paramètres calculés sont récapitulés dans le Tableau 32. Le calcul de l'écart entre le modèle et l'expérience est de 7vol% au maximum, quel que soit le taux de substitution (pour x_{Ca} et x_{Mg} compris respectivement entre 0 et 0.4 et 0 et 0.8) ou l'état d'hydratation. Cet écart est du même ordre que celui obtenu précédemment dans le cas des Na-smectites.

Tableau 32 : Récapitulatif des paramètres de Margules pour les Ca-smectites (valeurs en J/bar)

	$W_{\square\text{-}Ca}$	$W_{Ca\text{-}\square}$	$W_{Al\text{-}Mg}$	$W_{Mg\text{-}Al}$
0W[(1)]	-2.035	6.426	-4.993	5.240
1W[(2)]	-1.919	2.568	-13.186	14.365
2W[(2)]	-4.039	2.753	-9.564	14.031
3W[(1)]	0.555	-0.738	-13.511	24.849

[(1)] Valeurs obtenues expérimentalement

[(2)] Valeurs obtenues par calculs

III. Les illites

III.1. Caractérisation chimique

Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons d'illites potassiques ont été obtenus par illitisation de smectites sodiques synthétiques en conditions hydrothermales. Le Tableau 33 détaille les valeurs obtenues pour chaque cation pour chacun des échantillons de K-illites.

Tableau 33 : Résultats obtenus pour les formules structurales des K-illites, sur la base $O_{10}(OH)_2$

		Si	Al	Mg	K
I1	Moyenne	3.044	3.029	0.000	0.705
	Écart-type	0.080	0.106	0.000	0.049
I2	Moyenne	3.292	2.692	0.003	0.736
	Écart-type	0.038	0.043	0.005	0.069
I3	Moyenne	3.096	2.896	0.003	0.905
	Écart-type	0.048	0.051	0.005	0.075
I4	Moyenne	3.923	2.017	0.023	0.186
	Écart-type	0.077	0.112	0.023	0.058
I6	Moyenne	3.805	1.787	0.384	0.621
	Écart-type	0.132	0.149	0.102	0.059
I8	Moyenne	3.645	2.309	0.019	0.430
	Écart-type	0.115	0.145	0.011	0.068

La Figure 44 montre la position de la gamme de compositions chimiques étudiées pour les K-illites dans un diagramme ternaire.

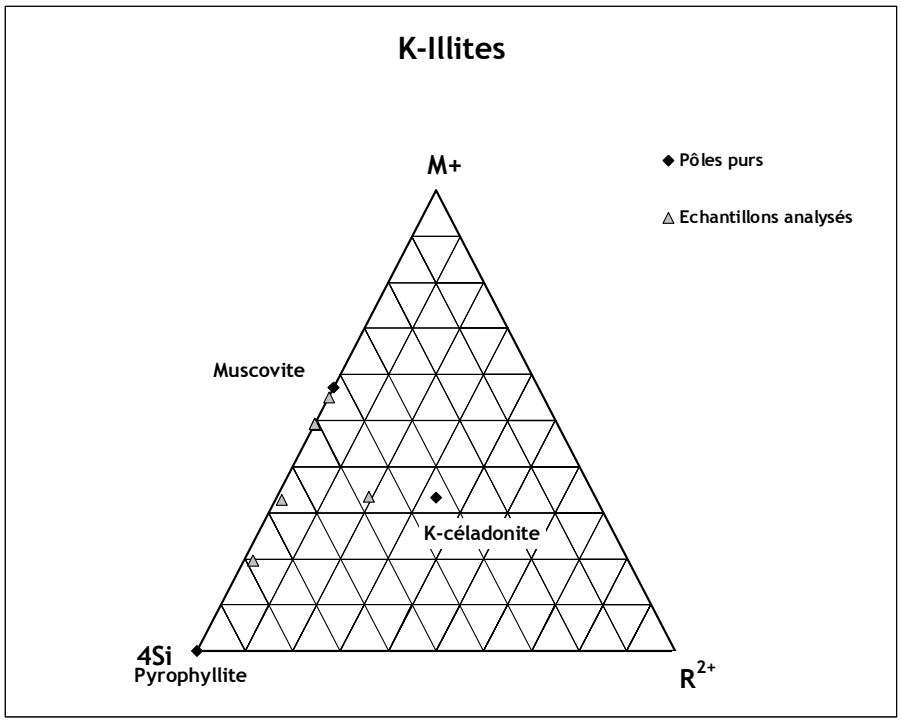


Figure 44 : Échantillons de K-illites analysés au MEB-EDS

III.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques

III.2.1. Établissement du modèle

De la même façon que pour les smectites, nous cherchons à déterminer les paramètres de l'équation suivante :

$$V(x_K, x_{Mg}) = (1 - x_K)V_{Prl} + (x_K - x_{Mg})V_{Ms} + x_{Mg}V_{cel} + x_K(1-x_K)W_{\square-K} + x_K(1-x_K)^2(W_{K-\square} - W_{\square-K}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{A-Mgl} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg-Al} - W_{Al-Mg}) \quad \textbf{Eq. 14}$$

Cependant, des études précédentes menées par Parra *et al.* (2002) ont déjà déterminé les valeurs des pôles purs Muscovite et K-Mg-céladonite, ainsi que les paramètres de Margules de la solution solide Mg-Al, respectivement 14.087 J/bar, 13.968 J/bar et 0.780 J/bar. Nous nous sommes donc basés sur leurs travaux pour établir les paramètres de Margules de la substitution K-□. L'équation de la courbe est :

$$V(x_K,x_{Mg}) = 12.76(1-x_K)+14.087(x_K-x_{Mg})+13.968x_{Mg}+0.270x_K(1-x_K)+8.871x_K(1-x_K)^2+0.780x_{Mg}(1-x_{Mg})$$

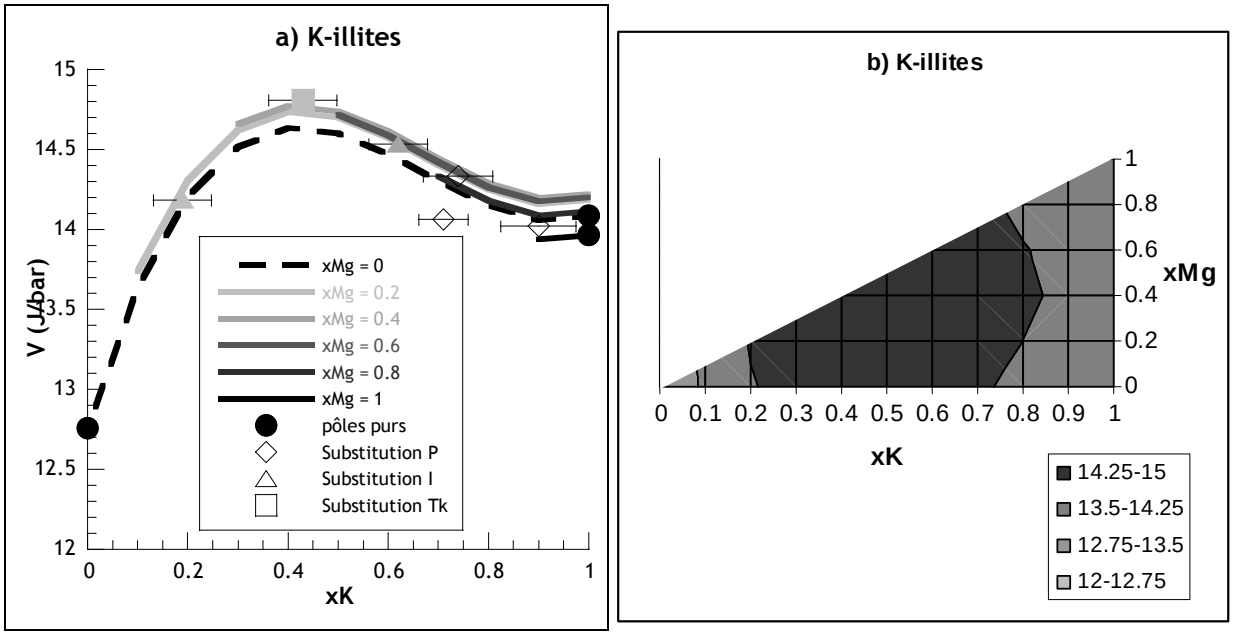


Figure 45 : Variations de volumes molaires des K-illites ; a) V = f(x_K) avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_K, x_{Mg})

On en déduit les paramètres de Margules pour la substitution K-□ en site interfoliaire : **$W_{□-K}$ = 0.270 J/bar** et $W_{K-□}$ - $W_{□-K}$ = 8.871 J/bar d'où **$W_{K-□}$ = 9.141 J/bar**, pour des valeurs de x_K et x_{Mg} supérieures à 0.3 et inférieures à 0.4 respectivement.

III.2.2. Adéquation du modèle

Comme pour les smectites, nous avons déterminé l'écart entre les valeurs expérimentales et le modèle (Figure 46). On trouve une valeur maximale d'environ 2vol% ce qui confirme que notre modèle semble adéquat vis-à-vis des valeurs de volumes molaires mesurées expérimentalement.

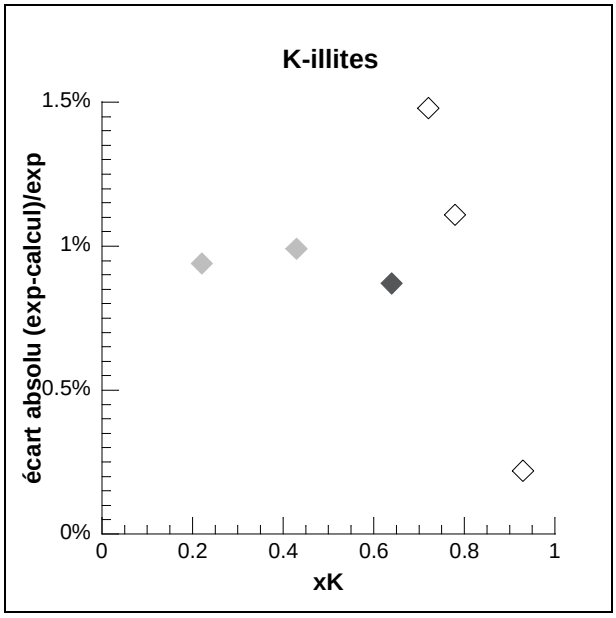


Figure 46 : Adéquation du modèle pour les K-illites

En résumé sur les illites

Nous avons synthétisé 6 échantillons d'illites potassiques de compositions chimiques variées. Les analyses MEB-EDS montrent une dispersion faible des résultats pour un échantillon donné, on peut donc de façon fiable remonter à la formule structurale de chaque échantillon. Ensuite, la caractérisation cristallographique a permis de calculer les volumes molaires de chaque illite et de la mettre en regard avec la composition chimique par le biais de 2 paramètres : x_K et x_{Mg}. Les paramètres calculés sont récapitulés dans le Tableau 34. L'écart maximum calculé entre les volumes molaires expérimentaux et ceux calculés à partir de notre modèle est d'environ 2vol% ce qui atteste de la bonne adéquation de notre modèle, qui est fiable pour des valeurs de x_K et x_{Mg} respectivement comprises entre 0.3 et 1 et 0 et 0.4.

Tableau 34 : Récapitulatif des paramètres de Margules pour les K-illites (valeurs en J/bar)

	$W_{\square\text{-}K}$	$W_{K\text{-}\square}$	$W_{Mg\text{-}Al} = W_{Al\text{-}Mg}$
K-illites)	0.270[(1)]	9.141[(1)]	0.780[(2)]

[(1)] Valeurs obtenues expérimentalement

[(2)] Valeurs obtenues par Parra *et al.* (2002)

IV. Mesure de la quantité d'eau interfoliaire

Comme nous l'avons vu, nous avons cherché à déterminer la quantité d'eau interfoliaire en combinant des résultats d'analyse thermogravimétrique et de mesure de surface spécifique par BET. L'objectif est de déterminer l'ordonnée à l'origine de la droite reliant la perte de masse à 200°C à la surface spéc ifique. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de la smectite naturelle de la Clay Minerals Society, SWy-2 préparée sous différentes formes pour obtenir des granulométries diverses.

Le Tableau 35 résume les résultats obtenus par BET pour les mesures de surface spécifique et par ATG pour les mesures de perte de masse à 200°C et 900°C qui correspondent respectivement à la déshydratation et la déhydroxylation de la smectite.

Tableau 35 : Valeurs obtenues par mesures de BET et d'ATG pour la smectite SWy-2 avec différentes granulométries

	Séchée	Broyée manuellement	Lyophilisée	Lyophilisée 2è essai	Broyée au Microniser
Surface spécifique (m^2/g)	33.972	25.947	12.307	13.529	10.423
Perte de masse à 200°C (%)	11.18	14.06	8.47	10.98	6.58
Perte de masse à 900°C (%)	14.99	17.61	13.74	17.37	8.84
Perte de masse à 200°C rapportée à celle de 900°C	0.746	0.798	0.616	0.632	0.744

On trace la droite reliant la perte de masse liée à la déshydratation rapportée à celle liée à la déhydroxylation en fonction de la surface spécifique (Figure 47) et on effectue une régression linéaire : on trouve **y = 0.063x + 0.5341**, où y est la perte de masse liée à la déshydratation rapportée à celle liée à la déhydroxylation $\left(\frac{\Delta m(200°C)}{\Delta m(900°C)}\right)$ et x est la surface spécifique.

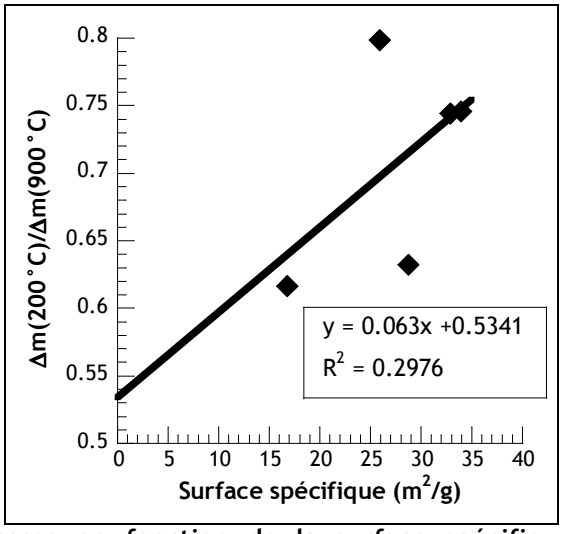


Figure 47 : Perte de masse en fonction de la surface spécifique pour une smectite de composition donnée à différentes granulométries

L'ordonnée à l'origine permet de calculer le nombre de molécules d'eau par unité formulaire de smectite. En effet, on a :

$$N_{pfu} = \frac{N_{H_2O}}{N_{smc}}$$

où N_{pfu} est le nombre de molécules d'eau interfoliaire par unité formulaire de smectite et N_{H_2O} et N_{smc} sont respectivement le nombre de molécules d'eau et de smectite dans l'échantillon. Le nombre de molécules de smectites N_{smc} est calculé à partir de la perte de masse liée à la déhydroxylation : on obtient ainsi le nombre d'hydroxyles et comme on a $(OH)_2$ dans la smectite on peut remonter au nombre de molécules de smectites. L'ordonnée à l'origine de la régression tracée précédemment correspond à la quantité d'eau interfoliaire. On peut ainsi calculer le nombre de molécules d'eau interfoliaire par unité formulaire de smectite. Le Tableau 36 récapitule les résultats obtenus pour chaque échantillon de SWy-2 de granulométries différentes.

Tableau 36 : Calcul du nombre de molécules d'eau interfoliaire par unité formulaire de smectite

	Séchée	Broyée manuellement	Lyophilisée	Lyophilisée 2è essai	Broyée au Microniser
Masse initiale d'échantillon (g)	0.03263	0.04012	0.01066	0.0411	0.03775
N_{smc}	2.20e19	2.52e19	9.95e18	4.65e19	1.51e19
N_{H_2O}	8.73e19	1.26e20	2.63e19	1.27e20	5.98e19
N_{pfu}	3.97	5.01	2.64	2.74	3.96

On trouve en moyenne **3.66** molécules d'eau interfoliaire par unité formulaire de smectite avec un écart-type de 0.88.

Conclusions

Dans cette partie, les résultats expérimentaux de mesures de volumes molaires et de calculs des paramètres d'excès des solutions solides sont présentés. Ces données ont été obtenues à partir d'une large gamme de compositions chimiques pour des Na-smectites, des Ca-smectites et des K-illites synthétiques, et pour différents états d'hydratation dans le cas des smectites.

Les synthèses ont donné lieu à des minéraux purs et relativement homogènes en terme de composition chimique. Les analyses par MEB-EDS ont permis de déterminer les compositions chimiques de chaque échantillon puis les analyses en DRX ont servi à calculer les paramètres de maille grâce à la méthode Rietveld, pour en déduire les volumes molaires. Ensuite, les paramètres d'excès des solutions solides sont calculés, pour chaque état d'hydratation et pour chaque cation interfoliaire.

Le second volet expérimental de la thèse était l'estimation de la quantité d'eau interfoliaire. La méthode employée était la combinaison de résultats d'ATG avec des mesures de BET. Les résultats obtenus avaient une très grande dispersion si bien qu'il est difficile de s'y fier.

CHAPITRE 5 : Discussion et interpretations

Chapitre 5 : Discussion et interprétations des résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, on s'intéressera à la variation des paramètres de maille (a, b, c et β), en fonction de l'état d'hydratation, de la composition chimique du feuillet et de la nature du cation interfoliaire. Une estimation de la fiabilité et de la précision de la mesure par la méthode de Rietveld sera également présentée.

Dans une deuxième partie, seront discutées les variations de volume molaire en fonction des trois paramètres précédemment énoncés. Les valeurs de volumes molaires ainsi que les paramètres d'excès obtenus au cours de ce travail seront comparés aux valeurs issues des deux principaux modèles thermodynamiques de solution solide (Ransom et Helgeson (1994b) ; Vidal et Dubacq (2009)) pour les smectites et des valeurs récentes obtenues expérimentalement pour les illites.

Une troisième partie sera focalisée sur la coexistence de deux états d'hydratation pour la smectite du Wyoming de la Clay Minerals Society échangée au Ca^{2+} (notée Ca-SWy2) en fonction de la salinité.

Enfin, dans une quatrième partie, la discussion sera centrée sur les résultats obtenus en analyse thermique pour la quantification de l'eau interfoliaire et notamment en les comparant à des données issues de la littérature.

I. Étude des variations des paramètres de maille

I.1. Variations des paramètres de maille

Les variations des paramètres de maille a, b et c des smectites sodiques et calciques, en fonction des substitutions x_{Na} (ou x_{Ca}) et x_{Mg} et de l'hydratation sont présentées respectivement en Figure 48 et Figure 49.

Quelle que soit la nature du cation interfoliaire, les variations observées pour a et b sont plutôt chaotiques, sans réelle tendance. On observe, cependant, une augmentation du paramètre a en fonction de la substitution x_{Mg}, qui témoigne de l'élargissement du feuillet lors de la substitution en site octaédrique de cations Al^{3+} par des cations Mg^{2+} dont le rayon ionique est supérieur. Le paramètre b semble rester relativement constant, quelle que soit la substitution ou l'hydratation. Le paramètre c, quant à lui, présente de fortes variations en fonction de l'état d'hydratation, en accord avec l'introduction de molécules d'eau en site interfoliaire, faisant gonfler la structure (Mering et Glaeser (1954) ; Harward et Brindley (1965) ; Harward *et al.* (1969) ; Watanabe et Sato (1988) ; Sato *et al.* (1992) ; Yamada *et al.* (1994b) ; Tamura *et al.* (2000) parmi d'autres). Un second effet semble influer, dans une moindre mesure, sur l'augmentation du paramètre c : l'augmentation des taux de substitutions interfoliaire et octaédrique. En effet, en incorporant des cations dont le rayon ionique est supérieur au cation en place (Mg^{2+} à la place de Al^{3+} et Na^{+} ou Ca^{2+} à la place d'une lacune), cela a tendance à provoquer une expansion du réseau.

En comparant les valeurs des paramètres en fonction de la nature du cation interfoliaire, on constate que c est inférieur pour les Na-smectites par rapport aux Ca-smectites. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ion Ca^{2+} a un rayon ionique supérieur à celui du Na^{+}, ce qui entraîne un encombrement stérique plus important dans le site interfoliaire et donc une dilatation selon l'axe c. De plus, la différence de valence influe sur les dimensions du plan (a, b) (Tableau 37) : en effet, les ions Na^{+} sont suffisamment peu chargés pour entrer dans les cavités hexagonales formées par les anneaux de tétraèdres de Si^{4+} tandis que les ions Ca^{2+} ne peuvent pas (Pézerat et Mering (1967)). Au fur et à mesure de l'hydratation, les cations sodium hydratés sont obligés de se déplacer dans l'interfeuillet, ce qui explique le rapprochement des valeurs de surface du plan entre les 2 smectites pour des états fortement hydratés.

Tableau 37 : Surface du plan (a,b) en fonction de l'hydratation et du cation interfoliaire (Å²). Les valeurs calculées sont pour des valeurs de paramètres a et b moyens pour chaque type de smectite

	Na-smectites	Ca-smectites
0W	45.7	46.8
3W	46.3	46.5

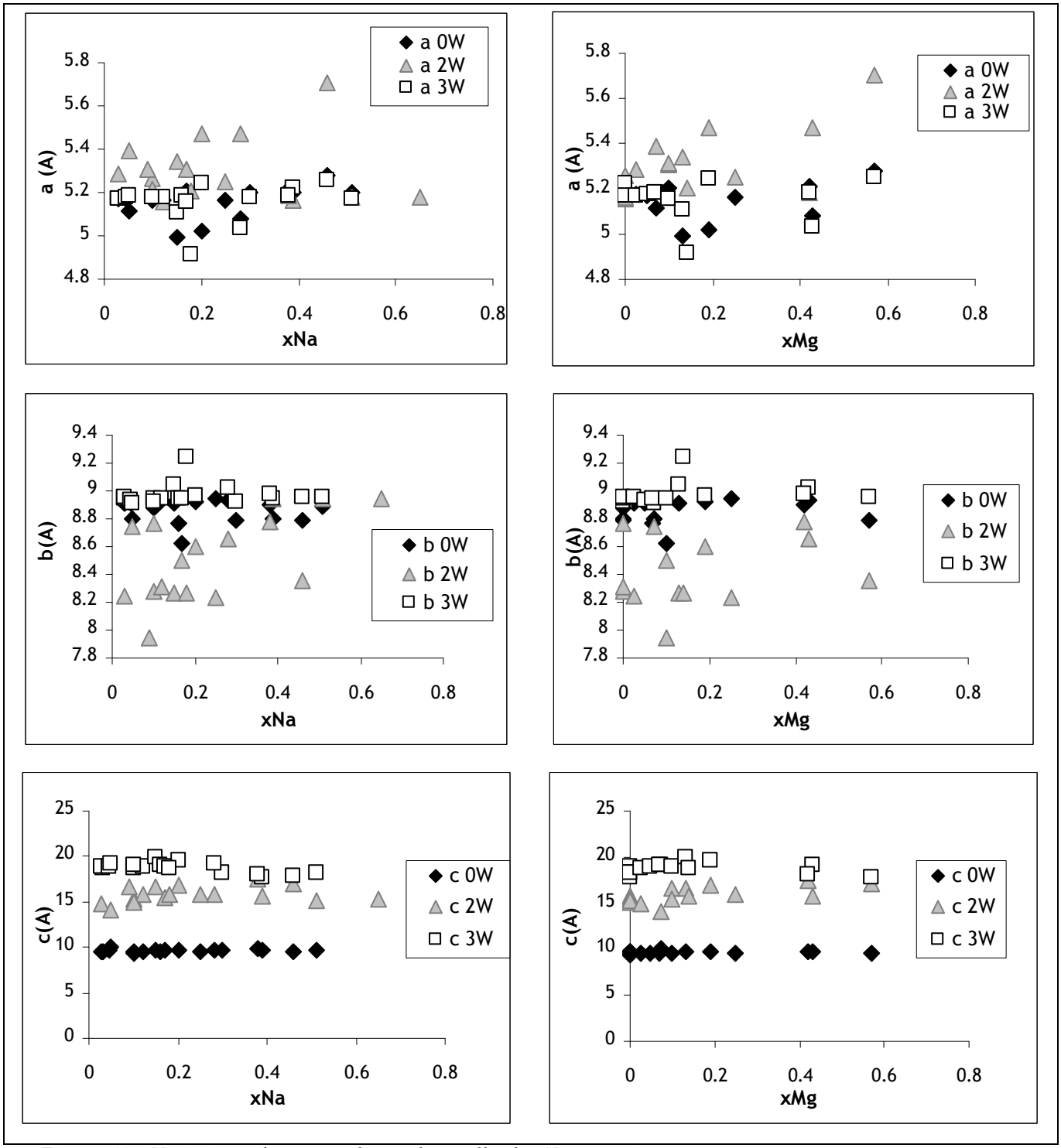


Figure 48 : Variations des paramètres de maille des Na-smectites

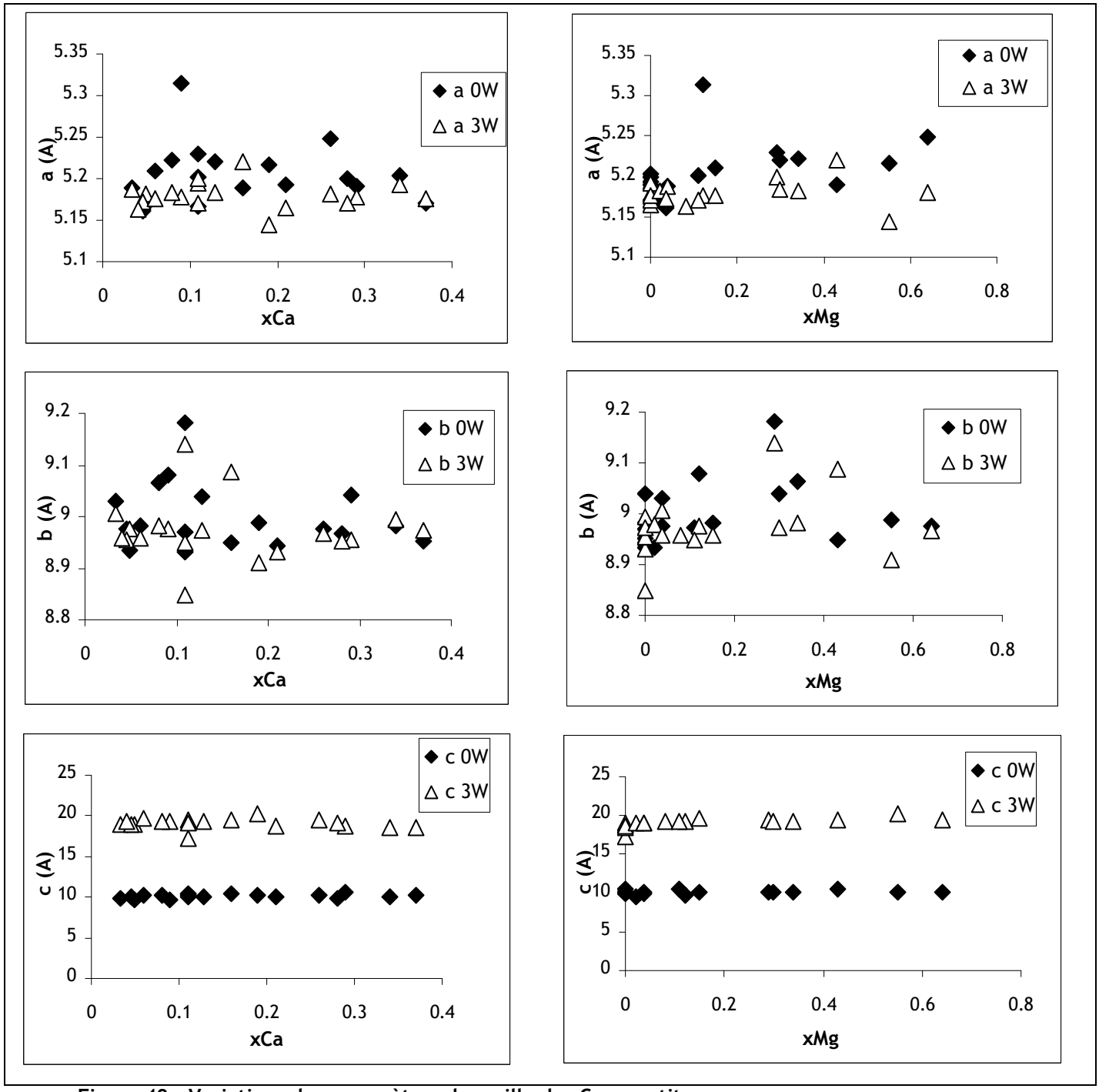


Figure 49 : Variations des paramètres de maille des Ca-smectites

Les observations menées au cours de ce travail permettent de confirmer que les variations du plan (a, b) sont beaucoup moins significatives que celles du paramètre c en fonction de l'hydratation, ce qui est en accord avec les modèles thermodynamiques utilisés aujourd'hui (Vidal et Dubacq (2009) ; Dubacq *et al.* (2010)).

I.2. Fiabilité de la détermination des paramètres de maille

Les variations des paramètres de maille observées dans la partie précédente sont relativement non continues et dispersées. Malgré l'étude de sensibilité (décrite dans le Chapitre 2) qui montre une bonne répétabilité de notre méthode de détermination des paramètres de maille par la méthode de Rietveld, la question de la fiabilité de ces résultats peut être posée. En effet, les diffractogrammes de rayons X des smectites et des illites sont relativement bruités, avec des raies souvent larges et peu intenses (Figure 50). Ils sont donc assez difficilement exploitables par la méthode de Rietveld.

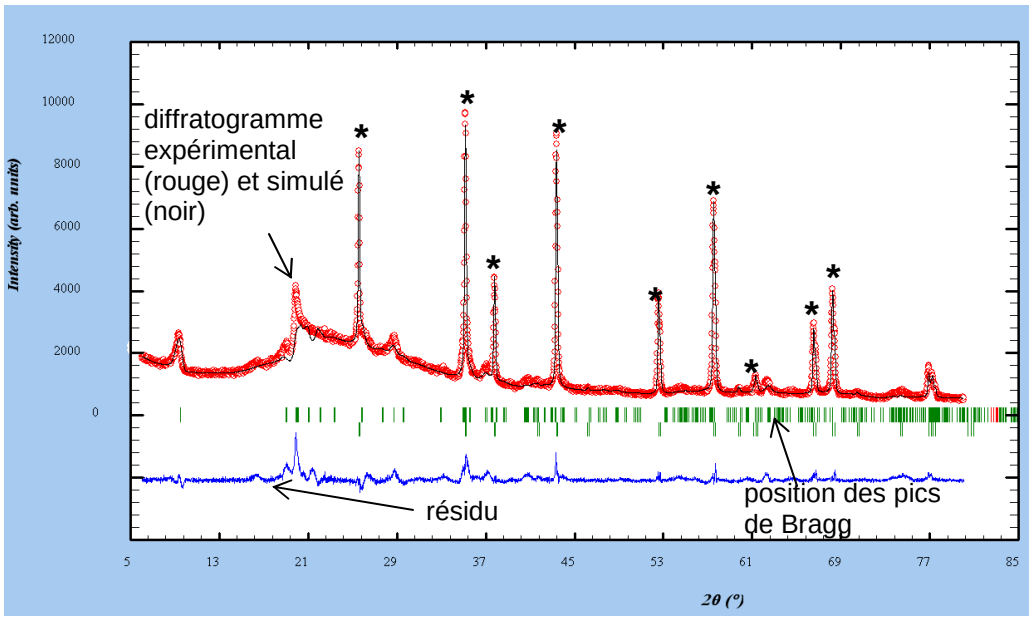


Figure 50 : Diffractogramme de rayons X et analyse Rietveld sur un échantillon de Na-smectite contenant un standard d'alumine (raies indiquées par *)

I.2.1. Les paramètres a, b et β

Dans le cas des smectites et des illites, les raies de diffraction de rayons X permettant d'affiner précisément les paramètres a et b (réflexions (hk0)) sont particulièrement de faibles intensités et mal définies. Il est donc difficile d'affiner ces paramètres de manière fiable. Afin de vérifier que les calculs des paramètres a, b et β ne sont pas uniquement liés à des artéfacts numériques lors du calcul par méthode de Rietveld, nous nous proposons de recalculer les variations de volumes molaires pour une série d'échantillons de smectites en fixant a, b et β à des valeurs moyennes obtenues à partir des calculs présentés dans le Chapitre 4. De cette façon, les variations de volumes molaires

seront uniquement régies par les variations du paramètre c, que l'on peut déterminer avec l'erreur relative la plus faible grâce à l'intensité importante des (00l).

Ces nouveaux calculs ont été effectués sur la série de Ca-smectites 0W et les valeurs moyennes de a, b et β, calculées à partir des valeurs des paramètres précédemment obtenus en faisant varier l'ensemble des paramètres de maille, figurent dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Valeurs fixées des paramètres a, b et ß

	a_{moyen} (Å)	b_{moyen} (Å)	β_{moyen} (°)
Substitution P	5.19	8.97	96.61
Substitution I	5.21	9.01	98.01
Substitution Tk	5.21	9.01	97.12

Les volumes calculés après affinement du paramètre c ont donné lieu à des écarts inférieurs à 4% par rapport aux volumes calculés après affinement de l'ensemble des paramètres de maille (Figure 51).

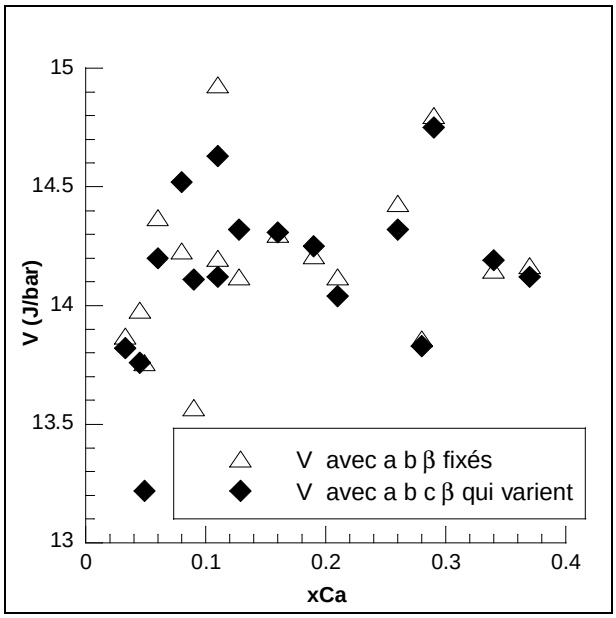


Figure 51 : Comparaison des volumes molaires obtenus en fixant ou non les paramètres a, b et ß pour la série Ca-smectites 0W

Cette comparaison montre des écarts faibles entre les 2 méthodes utilisées pour déterminer les volumes molaires des smectites, ce qui confirme la faible variation des paramètres a, b et β et l'impact limité des erreurs de ces paramètres sur le volume molaire.

I.2.2. Le paramètre c

Les raies permettant de déterminer le paramètre c sont les raies (00l). Elles sont habituellement les mieux définies et les plus intenses. Cependant, aux grands angles, là où la précision sur la détermination des paramètres de maille est la meilleure, les raies (00l) sont tout de même de très faible intensité. Afin de vérifier si la détermination de ce paramètre est fiable, nous nous sommes proposés de comparer la valeur obtenue par affinement Rietveld avec la valeur calculée par inversion : $d_{001} = 3 \times d_{003}$ (Figure 52). En effet, on a $c = d_{001} \times \sin\beta$ avec un angle β généralement proche de 90°. Les valeurs de c et de d_{001} sont donc comparables. La raie (003) est la raie (00l) qui présente le meilleur compromis entre sa position, aux angles suffisamment grands, et son intensité, encore relativement forte.

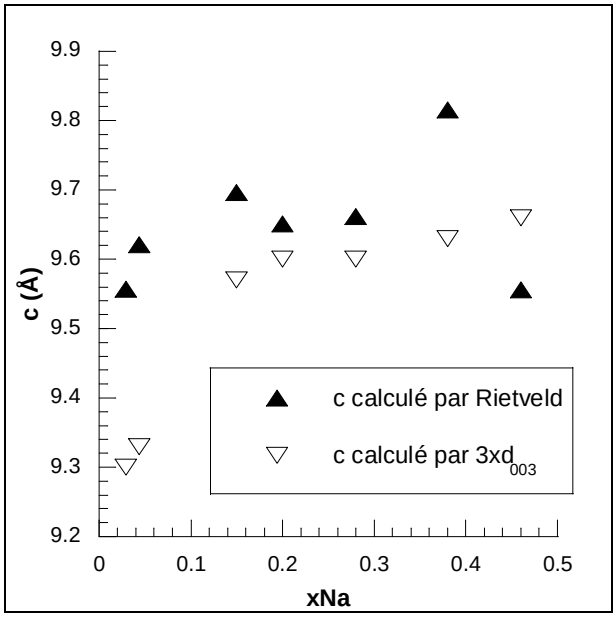


Figure 52 : Calcul du paramètre c par 2 méthodes différentes

Les deux méthodes donnent bien des valeurs proches. Cependant, celles calculées par la méthode de Rietveld semblent présenter des variations beaucoup plus dispersées que celles calculées par inversion, bien que la tendance croissante en fonction de l'augmentation de la substitution interfoliaire soit préservée. Ceci peut être le témoin de la faible précision de la détermination du paramètre c par méthode de Rietveld.

La méthode choisie au cours de cette thèse est de déterminer les volumes molaires par la méthode de Rietveld, qui permet une détermination des paramètres cristallins plus robuste puisque l'intégralité du diffractogramme est utilisé. Cependant, il est très difficile d'évaluer l'incertitude sur les paramètres de maille ainsi déterminés. L'étude comparative

montre que la détermination du paramètre c est en accord avec la méthode inverse mais semble moins précise. L'approche globale de détermination des volumes permet d'observer les variations de tous les paramètres de maille. Afin d'observer plus finement les variations de c seul, il serait plus intéressant de procéder par méthode inverse, en perdant les informations sur les autres paramètres, qui varient moins.

II. Étude des variations des volumes molaires

II.1. En fonction de l'état d'hydratation

II.1.1. Entre un état 3W et un état 0W

Afin de rendre compte de l'effet de l'hydratation sur les variations de volumes, on a calculé les variations de volumes molaires pour chaque échantillon entre un état 3W et un état 0W rapportées au volume molaire de l'état 3W (Eq. 15) :

$$\frac{V_{3W} - V_{0W}}{V_{3W}} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

La Figure 54 a) et la Figure 54 b) représentent respectivement les variations de volume molaire liées à l'hydratation en fonction de la substitution interfoliaire Na^+ et Ca^{2+}. On peut constater que les variations liées à l'hydratation sont de l'ordre de 45 à 50 vol% pour les smectites sodiques et 40 à 50 vol% pour les smectites calciques. De plus, le taux de substitution interfoliaire (x_{Na} ou x_{Ca}) ainsi que la composition du site octaédrique (indiquée par les nuances de gris, Figure 53) semblent avoir un effet de l'ordre de 5 à 10 vol%, soit de dix fois inférieur à celui de l'hydratation.

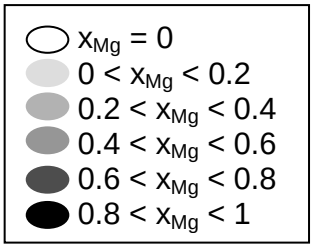


Figure 53 : Rappel de l'échelle de couleurs pour la substitution octaédrique

L'effet principal sur la variation de volume molaire des smectites provient donc bien de l'hydratation (proche de 50 vol%), la composition chimique ayant un effet du second ordre (autour de 5 vol%). De plus, les beidellites, dont la charge du feuillet est d'origine tétraédrique (échantillons de la substitution pyrophyllitique, en blanc sur la Figure 54), montrent un gonflement vis-à-vis de l'hydratation plus faible que les montmorillonites, dont la charge du feuillet est d'origine octaédrique (échantillons des substitutions illitique et Tschermak, en gris sur la Figure 54), en accord avec ce qui avait été observé dans la littérature (Foster (1953) ; Foster (1954) ; Harward et Brindley (1965) ; Sato *et al.* (1992)).

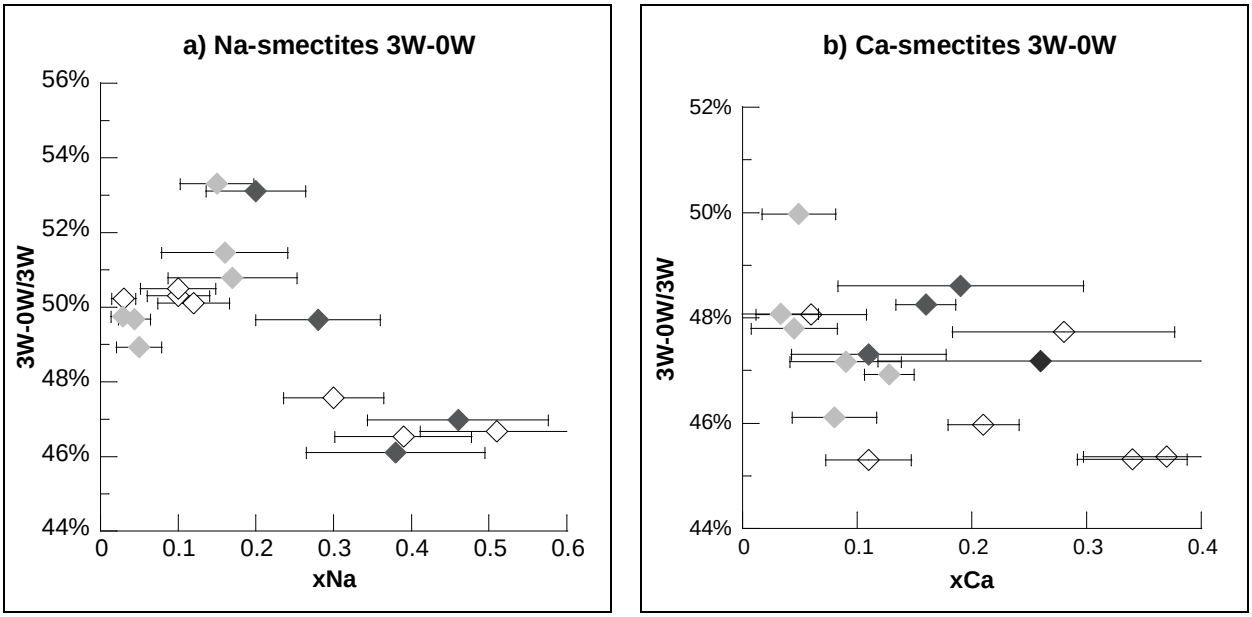


Figure 54 : Influence de l'état d'hydratation (3W-0W) sur le volume molaire des smectites en fonction de la composition chimique a) pour les smectites sodiques ; b) pour les smectites calciques

II.1.2. Entre un état 2W et un état 0W

De la même façon que précédemment, on a calculé les variations de volumes molaires pour l'état 2W par rapport à 0W grâce au terme Eq. 16.

$$\frac{V_{2W} - V_{0W}}{V_{2W}} \qquad \textbf{Eq. 16}$$

Ici seules les données pour les smectites sodiques sont disponibles. On observe que la variation de volume liée à l'hydratation est de l'ordre de 30 à 40 vol% (Figure 55), tandis que comme précédemment observé, l'influence de la composition chimique semble être du second ordre (autour de 5 – 10 vol%) avec comme pour l'état 3W, un gonflement moindre des beidellites par rapport aux montmorillonites.

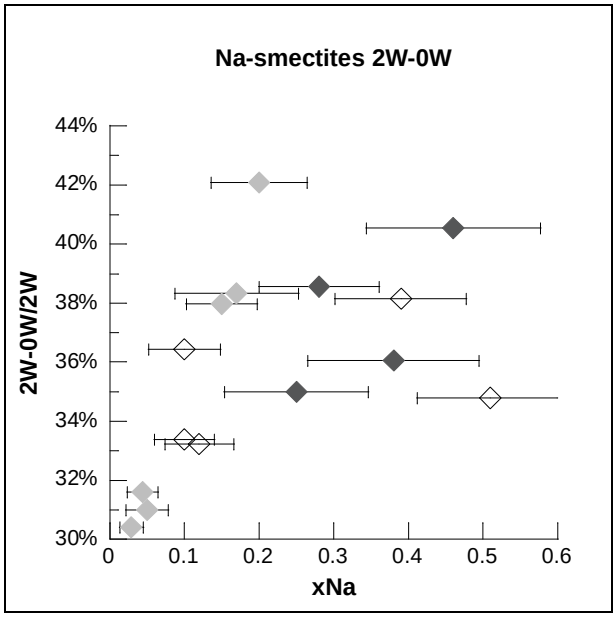


Figure 55 : Influence de l'état d'hydratation (2W-0W) sur le volume molaire des smectites sodiques en fonction de la composition chimique

Dans la littérature, il est classiquement admis que l'effet de l'hydratation est le facteur le plus important qui joue sur les variations de volume molaire pour les smectites. Au cours de ce travail de thèse nous avons pu le confirmer. De plus, l'effet de la composition chimique a pu être mis en évidence, il est du second ordre par rapport à celui de l'hydratation mais de l'ordre de 5 à 10 vol%. En accord avec la littérature, nous avons observé que les beidellites voyaient leurs volumes augmenter moins fortement que les montmorillonites lors de l'hydratation. Cependant, aucune tendance claire ne se dégage sur l'influence du taux de substitution interfoliaire.

Ces résultats permettent également d'estimer la perte de volume solide que l'on s'attend à observer lors d'un premier palier de déshydratation (transition 3W → 2W) : elle est de l'ordre de 15vol%. Lors de l'enfouissement, ceci pourrait avoir des conséquences très fortes sur la tenue mécanique de la roche, par exemple, puisqu'il y aurait la formation d'une forte porosité en très peu de temps. Cette perte de volume solide brutale peut entraîner éventuellement la formation d'une barrière efficace à la migration des fluides si elle est associée à une chute de la perméabilité. De plus, si cette diminution du volume de solide est inférieure au volume d'eau expulsé par la déshydratation et que le fluide ne peut circuler librement en raison de la faible perméabilité rencontrée généralement dans les argiles, on peut s'attendre à avoir des augmentations de pression dans le milieu. L'étude détaillée des conséquences de la déshydratation des smectites sur les surpressions dans les bassins sédimentaires sera présentée dans le Chapitre 6.

II.2. En fonction de la nature du cation interfoliaire

Un autre facteur intéressant est l'influence de la nature du cation interfoliaire. Nous avons étudié des smectites sodiques et calciques et des illites potassiques, qui sont les trois cations interfoliaires les plus couramment rencontrés dans la nature. Les variations de volume molaire liées à la nature du cation interfoliaire dans les smectites sont calculées par le terme Eq. 17 et étudiées en fonction de la charge interfoliaire (soit x_{Na} ou $2x_{Ca}$).

$$\frac{V_{Ca} - V_{Na}}{V_{Ca}} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

On peut constater que quel que soit le degré d'hydratation (Figure 56) les smectites calciques ont un volume molaire supérieur à celui des smectites sodiques, en accord avec les travaux de nombreux auteurs (par exemple : Mering et Glaeser (1954) ; Keren et Shainberg (1975) ; Sato *et al.* (1992) ; Bérend *et al.* (1995) ; Cases *et al.* (1997)). En effet, le calcium étant un cation divalent, il entraîne des espacements interfoliaires supérieurs à ceux du sodium qui est un cation monovalent (Chatterjee *et al.* (2004)) : il ne peut pas entrer dans les cavités hexagonales formées par les couronnes de tétraèdres de Si^{4+} alors que le sodium peut.

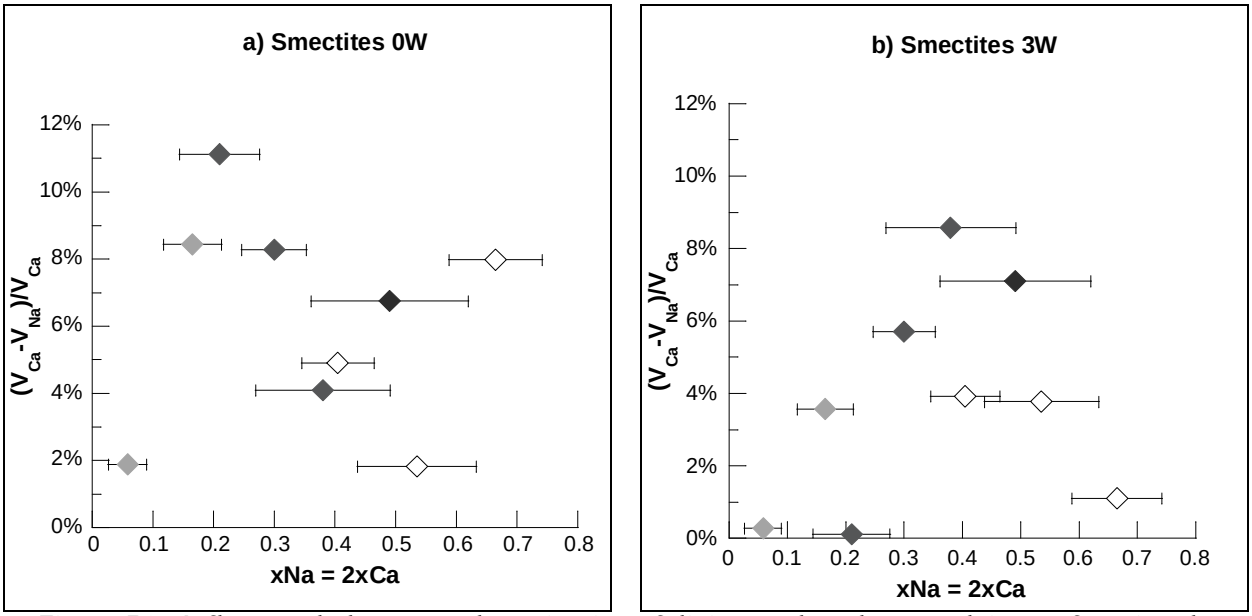


Figure 56 : Influence de la nature du cation interfoliaire sur le volume molaire en fonction du taux de substitution a) pour les smectites 0W ; b) pour les smectites 3W

La comparaison avec l'effet du potassium dans les illites ne peut être faite point par point comme dans le cas des smectites sodiques et calciques étant donné que l'on ne

dispose pas d'échantillons ayant des compositions chimiques équivalentes. Cependant, en moyenne, les volumes des K-illites sont supérieurs à ceux des Na-smectites 0W et inférieurs mais proches des volumes molaires des Ca-smectites 0W (Tableau 39).

En effet, le potassium est un cation ayant un rayon ionique important, l'espacement interfoliaire est donc plus grand (Harward et Brindley (1965) ; Mamy et Gaultier (1976)).

Tableau 39 : Écarts moyens des volumes molaires en fonction de la nature du cation interfoliaire

	V_{moyen} (J/bar)	Écart aux Na-smectites 0W
Na-smectites 0W	13.16	0%
Ca-smectites 0W	14.85	11%
K-illites	14.32	8%

On observe donc pour les états déshydratés, que les volumes molaires sont de plus en plus petits dans l'ordre suivant : Ca-smectites > K-illites > Na-smectites et pour les états hydratés : Ca-smectites > Na-smectites.

Ainsi, lors de la diagénèse outre les réactions de déshydratation à proprement parler, dont les impacts seront détaillés dans le Chapitre 6, il est aisément imaginable qu'une réaction de type illitisation ou de substitution Na-Ca en site interfoliaire aura des conséquences sur le volume de roche en place, pour une smectite d'une charge donnée. En effet, les eaux porales peuvent être salines (l'eau de mer contient du Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et K^+, par exemple), elles peuvent donc entraîner des échanges cationiques interfoliaires au cours de la diagénèse. Ces modifications de cations interfoliaires peuvent donc mener à des variations de volumes du solide et, nous le verrons plus tard, à des modifications des températures de déshydratation. En effet, les smectites calciques se déshydratent à des températures plus élevées que les smectites sodiques : changer de cation interfoliaire entraînerait une modification des apports en eau dans le système. De plus, une illitisation de Na- ou Ca-smectites hydratées diminue fortement le volume solide (de l'ordre de 40vol%). De la même façon que la déshydratation des smectites, cette brusque chute du volume de solide avec un fort apport en eau dans des roches généralement peu perméables, peut avoir d'importantes conséquences sur la perméabilité du milieu, la salinité de l'eau contenue dans la porosité (l'eau libérée lors de la déshydratation est douce), la génération de surpressions et tenue mécanique (risque de fracturation hydraulique si la pression devient trop forte).

II.3. Comparaisons avec des données de la littérature

Cette partie est consacrée à la comparaison des données obtenues au cours de cette thèse avec des données de la littérature. Tout d'abord, les volumes molaires des smectites seront comparées à des valeurs calculées à partir de modèles présentés dans le Chapitre 3. En effet, il est difficile de trouver des données de volumes molaires sur les smectites à des degrés d'hydratation contrôlés. Ensuite, les volumes molaires des illites seront confrontés à ceux présentés dans deux études récentes.

II.3.1. Les smectites

Afin de comparer les volumes molaires des smectites, nous avons considéré une smectite de composition $R^{a+}_{\frac{0.3}{a}}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2$, où R^{a+} est le cation interfoliaire (Na^+ ou Ca^{2+}). En effet, c'est sur des smectites de cette composition que Vidal et Dubacq (2009) ont présenté leurs résultats. Dans le Tableau 40 sont représentées les valeurs de volumes molaires pour des smectites de la composition chimique décrite précédemment, calculées avec notre modèle, celui de Vidal et Dubacq (2009), qui donne les mêmes volumes molaires quel que soit le cation interfoliaire, et celui de Ransom et Helgeson (1994b), calculé par somme des oxydes. Ces deux modèles sont détaillés dans le Chapitre 3. De plus, y figurent les valeurs expérimentales calculées par la méthode de Rietveld au cours de cette thèse.

Tableau 40 : Comparaison des volumes molaires (en J/bar) des smectites de composition $R^{a+}_{\frac{0.3}{a}}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2$ avec les différents modèles présentés

	Valeurs expérimentales		Notre modèle		Vidal et Dubacq (2009)	Ransom et Helgeson (1994b)	
	Na^+	Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	Na^+ et Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}
0W	13.30	14.04	13.32	14.33	13.85	12.12	15.57
1W			17.01	17.17	17.30		
2W	21.24		20.94	20.62	20.78		
3W	25.36	23.70	25.50	24.63	25.60	19.87	23.32

Cette comparaison permet de confirmer que notre modèle donne des valeurs de volumes molaires du même ordre de grandeur que les modèles précédents et ce pour tous les états d'hydratation. De plus, notre modèle étant basé sur les volumes molaires expérimentaux calculés sur les smectites synthétiques, on trouve des valeurs plus proches de ceux-ci que les autres modèles.

II.3.2. Les illites

Les résultats de volumes molaires d'illites peuvent être comparés à des valeurs trouvées dans de récentes études (Drits *et al.* (2010) ; Gailhanou *et al.* (2012)). Au cours de ces études, les auteurs ont calculé les volumes molaires d'illites naturelles, de formule structurale connue.

Les volumes molaires calculés par Drits *et al.* (2010) ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir d'un rayonnement synchrotron. Ils ont également déterminé les positions atomiques dans le réseau. Les illites étudiées sont : la RM30, qui provient du Colorado, la M422 qui vient de Russie, la KJMC3 qui vient du Vermont , la 60 qui vient de Russie et la IMt-1, qui est une illite de référence de la Clay Minerals Society et qui provient de Silver Hill dans le Montana (USA).

Gailhanou *et al.* (2012) ont calculé les paramètres de maille a, b et c à partir des raies (001) et (060) des diffractogrammes de rayons X (la réflexion permettant de déterminer le paramètre a n'est pas précisée) et l'angle β utilisé (101.6°) est celui déterminé par Drits *et al.* (2010). L'illite étudiée est la IMt-2, c'est un minéral de référence de la Clay Minerals Society. Elle provient de Silver Hill dans le Montana (USA). Elle est de composition et de provenance très proche de l'illite IMt-1, étudiée par Drits *et al.* (2010).

Comme la plupart des illites naturelles, elles contiennent du fer. Les échantillons les plus pauvres en fer de ces études ont été répertoriés dans le Tableau 41. Afin de prendre correctement en compte la substitution octaédrique, les volumes calculées par notre modèle (V_{calc}) ont été calculés avec $x_{Mg} = \sum_{i=Fe,Mg} x_i^{octa} = 2 - x_{Al}^{octa}$.

Tableau 41 : Volumes molaires d'illites issus de la littérature ($V_{littérature}$) et calculés à partir du modèle mis au point dans cette étude (V_{calc}) avec $\Delta V = V_{calc} - V_{littérature}$.

		x_{Fe2+}	x_{Fe3+}	$x_{Fe\ (tot)}$	x_{Mg}	x_K	$V_{littérature}$ (J/bar)	V_{calc} (J/bar)	ΔV (J/bar)
Gailhanou *et al.* (2012)	Illite IMt-2	0.084	0.292	0.38	0.241	0.762	13.91	14.33	0.42
Drits *et al.* (2010)	RM30	0	0	0	0.13	0.84	14.09	14.17	0.08
	M422	0	0.01	0.01	0.05	0.83	14.09	14.14	0.05
	KJMC3	0.11	0.07	0.18	0.32	0.73	14.08	14.39	0.31
	60	0.11	0.17	0.28	0.39	0.78	14.15	14.28	0.13
	Illite IMt-1	0.08	0.25	0.33	0.21	0.76	14.09	14.34	0.25

On constate que notre modèle donne des valeurs proches de celles observées dans la littérature, notamment pour les échantillons contenant le moins de fer (RM30 et M422). Pour l'ensemble des échantillons, la même tendance est observée : le volume molaire augmente quand on augmente la substitution x_{Mg} et qu'on diminue la substitution x_K.

Les échantillons pour lesquels les substitutions ferreuses sont plus importantes montrent des différences de volumes molaires plus fortes ce qui pourrait indiquer que la substitution Al-Fe^{2+} et Si-Fe^{3+} entraînent des variations de volumes molaires différentes des substitutions Al-Mg et Si-Al, étudiées dans cette thèse. La Figure 57 montre l'écart entre les valeurs issues de la littérature et celles calculées à partir de notre modèle ($\Delta V = V_{calc} - V_{littérature}$) en fonction de la substitution en fer. On constate que plus la quantité de fer augmente, plus l'écart avec notre modèle est élevé : les volumes issus de la littérature sont d'autant plus faibles. L'influence du fer, bien que non quantifiée au cours de ce travail de thèse, peut être estimée : les illites ferreuses ont des volumes molaires plus faibles que les illites magnésiennes, pour une égale charge de feuillets. Le rayon ionique du fer est inférieur à celui du magnésium. La substitution ferreuse entraînerait un encombrement stérique moindre à la substitution magnésienne en raison des différences de rayons ioniques, les volumes molaires correspondants sont donc inférieurs à ceux des smectites magnésiennes.

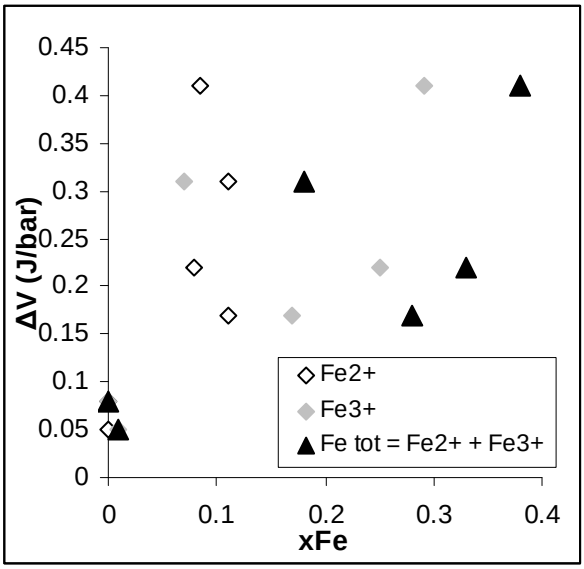


Figure 57 : Influence de la quantité de fer sur l'écart entre les volumes molaires de la littérature et obtenus par notre modèle

En comparant les résultats obtenus par les 2 études sur les illites du Montana (IMt-1 et IMt-2), on constate que les valeurs sont relativement différentes l'une de l'autre alors qu'elles devraient être très proches, du fait que ces deux illites ont des compositions chimiques presque identiques. Les valeurs obtenues à partir de notre modèle sur ces deux illites montrent des volumes similaires.

Nous n'avions pas réussi à synthétiser d'illites à faible substitution en magnésium et en potassium. On peut remarquer que les données de la littérature ne montrent que des illites fortement chargées.

II.3.3. Les paramètres de Margules

Les paramètres de Margules pour les smectites le long des solutions solides que nous avons étudiées peuvent être comparés à ceux trouvés dans la littérature pour des minéraux proches comme les chlorites et les illites ne contenant pas de fer (Massonne et Szpurka (1997) ; Vidal *et al.* (2001) ; Parra *et al.* (2002)). En effet, il est très difficile de trouver des données thermodynamiques sur les variations de volumes molaires des smectites en fonction de la composition chimique. Les données ainsi recueillies sont pour un système KMASH (K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O). Le Tableau 42 récapitule les paramètres d'excès obtenus au cours de ce travail ainsi que les données de la littérature.

Tableau 42 : Comparaison des paramètres de Margules (J/bar). R = Na, Ca ou K pour les Na-smectites, Ca-smectites et K-illites respectivement

		$W_{R-\square}$	$W_{\square-R}$	W_{Mg-Al}	W_{Al-Mg}
Cette étude	Na-smectites 0W	2.327	2.830	1.064	4.044
	Na-smectites 1W	3.801[(1)]	3.614[(1)]	0.496[(1)]	0.755[(1)]
	Na-smectites 2W	1.944	-5.969	3.504	6.568
	Na-smectites 3W	-1.970	-1.734	-9.154	-27.675
	Ca-smectites 0W	-2.035	-10.496	-4.993	-15.226
	Ca-smectites 1W	-1.919[(1)]	-6.406[(1)]	-13.186[(1)]	-40.737[(1)]
	Ca-smectites 2W	-4.039[(1)]	-10.831[(1)]	-9.564[(1)]	-33.159[(1)]
	Ca-smectites 3W	0.555	1.848	-13.511	-51.871
	K-illites	0.270	9.141	0.780[(2)]	0.780[(2)]
Massonne et Szpurka (1997)	Illites (système KMASH)			0.735	0.187
Vidal *et al.* (2001)	Chlorites			-0.200	-0.200
Parra *et al.* (2002)	Illites (système KMASH)			0.780	0.780

[(1)] Données obtenues par calculs

[(2)] Données issues de Parra *et al.* (2002)

Les paramètres d'excès de la littérature W_{Mg-Al} et W_{Al-Mg} sont obtenus le long d'une solution solide reliant la muscovite à la céladonite. Les valeurs obtenues avec notre modèle sont plus élevées que celles de la littérature, ceci pouvant s'expliquer par de plus fortes variations du volume molaire pour les smectites que pour les illites ou les chlorites en fonction de la composition chimique. De plus, pour les substitutions Al-Mg et R-□, nous avons $W_{1-2} \neq W_{2-1}$ et $W_{i-j} \neq 0$, ce qui confirme bien l'intérêt de choisir un modèle non idéal asymétrique.

III. Hydratation hétérogène Ca-SWy2 en présence de $CaCl_2$

Dans le Chapitre 2, nous avons présenté les variations de la distance basale de la Ca-SWy2 en fonction de la concentration en $CaCl_2$ dans la solution utilisée pour l'hydratation. On rappelle que dans ces expériences, les poudres analysées étaient saturées en solution aqueuse. On observait une distance basale d'environ 20 Å pour une Ca-SWy2 plongée dans l'eau pure, puis pour une solution contenant de 10 à 230 g/L de $CaCl_2$, nous avions 2 raies : une à 20 Å et une à 15 Å, enfin au delà de 230 g/L, une seule raie, plus fine, à 15 Å apparaissait (Figure 58). Afin de s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'artéfacts expérimentaux, nous avons réalisé plusieurs fois les diffractogrammes de rayons X : en laissant la pâte s'équilibrer pendant une semaine, pour éviter l'influence d'effets cinétiques, puis en formant une pâte avec plus de solution afin d'homogénéiser au mieux la diffusion de la solution dans l'échantillon. Nous avons pu exclure la présence de smectites de plusieurs compositions chimiques au sein de l'échantillon d'une part grâce à l'abondante littérature sur cette smectite de référence et d'autre part grâce aux analyses DRX et MEB que nous avons effectuées et qui montrent la présence d'une seule smectite.

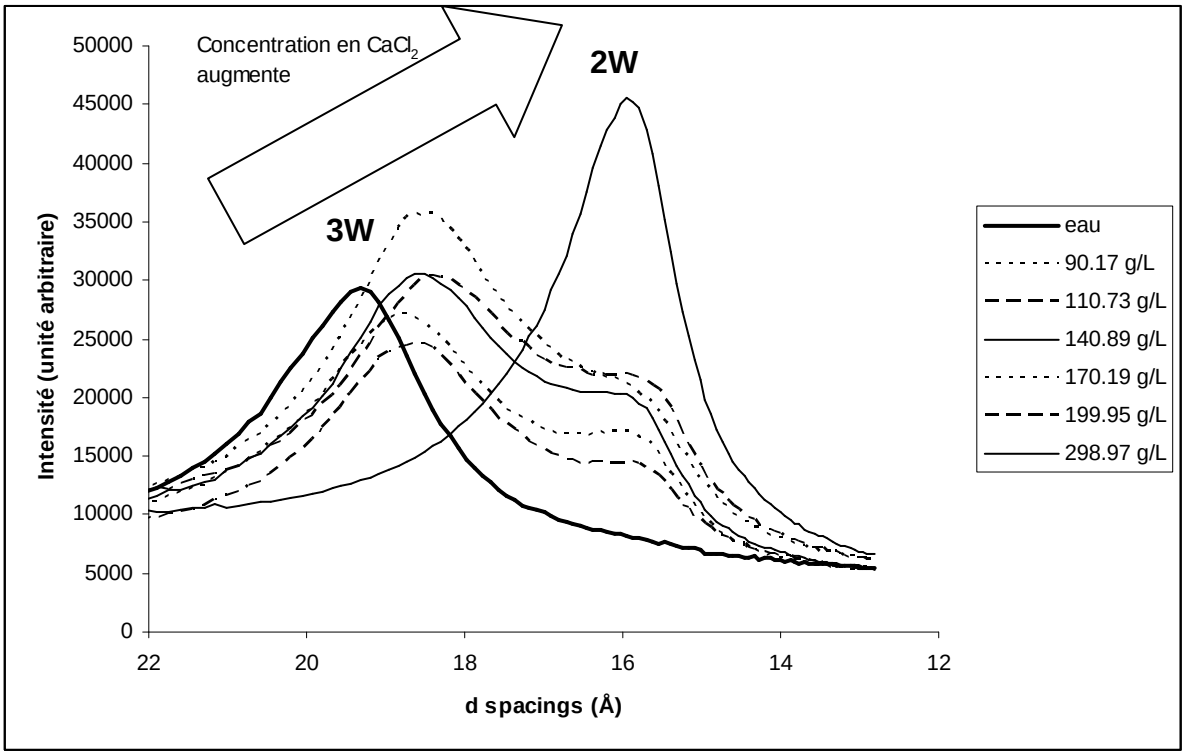


Figure 58 : Diffractogrammes de rayons X de la Ca-SWy2 à différentes salinités, zone de la réflexion (001)

Nous avons calculé les intensités relatives de la réflexion attribuée à l'état 2W, situées aux alentours de 15 Å. Le terme noté $\frac{2W}{2W+3W}$ correspond au rapport de l'intensité de la réflexion à 15 Å sur la somme des intensités des raies à 15 Å et à 20 Å (Figure 59). Ce calcul ne tient pas compte des différents facteurs de structure entre les raies, il ne sert donc pas à quantifier les proportions de chaque type de domaine, c'est une aide pour les yeux pour mieux voir l'augmentation des domaines 2W quand la salinité augmente.

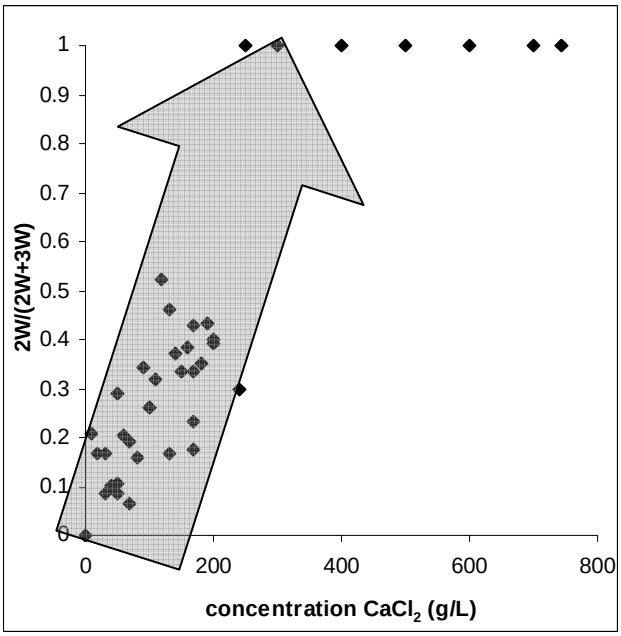


Figure 59 : Intensité relative de la réflexion aux alentours de 15 Å en fonction de la concentration en $CaCl_2$

On constate que pour une smectite dans de l'eau pure, ce terme est nul, puisque l'on n'observe qu'une seule raie à 20 Å, attribuée à l'état 3W. De la même façon, à partir de 200 g/L de $CaCl_2$, où la seule raie observée est située à 15 Å et est donc attribuée à l'état 2W, le terme est égal à 1. Entre 10 et 190 g/L, ce terme croît très fortement indiquant qu'une transition est en cours. La finesse des pics atteste la présence de domaines ordonnés. La coexistence de deux réflexions fines indique donc la présence de deux domaines structuraux distincts, diffractant de manière cohérente mais qui diffèrent par leur état d'hydratation.

A charge interfoliaire constante, les cations divalents ont une densité deux fois moindre que les cations monovalents. De ce fait, la distribution cationique des Ca^{2+} en site interfoliaire est plus dispersée que pour les Na^{+}, par exemple, et provoque donc des

hétérogénéités chimiques locales. Ces hétérogénéités locales impliquent la présence de différents types de feuillets à l'échelle microstructurale au sein d'une même smectite (Ferrage *et al.* (2005) ; Ferrage *et al.* (2010)). Ces feuillets, chargés différemment, peuvent alors présenter des comportements différents vis-à-vis de l'hydratation.

De plus, Lagaly (1980) a observé que la distribution de l'eau et des cations interfoliaires le long de l'axe c est hétérogène. Ces hétérogénéités peuvent induire des variations de l'espacement interfoliaire (Bray et Redfern (1999)). Bray *et al.* (1998) ont observé que les Ca-smectites présentent une structure ordonnée homogène à forte hydratation puis, quand la déshydratation commence, le système devient hétérogène et enfin devient de nouveau homogène quand on atteint l'état d'hydratation final. Pour eux, la déshydratation est contrôlée par des phénomènes de diffusion à partir du moment où elle est initiée au sein d'un échantillon. Ils parlent alors de cinétique de déshydratation des Ca-smectites.

Ceci pourrait signifier que dans l'eau pure, la quantité de molécules d'eau à disposition est suffisante pour hydrater tous les feuillets de manière homogène à 3W. On a donc une seule raie (001) aux alentours de 20 Å. Puis lorsque la salinité augmente, il n'y a plus suffisamment de molécules d'eau pour hydrater tous les feuillets de la même façon. Certains feuillets, moins chargés, donc avec moins de Ca^{2+} à proximité voient alors leur hydratation diminuer à 2W tandis que les feuillets les plus chargés restent à un état 3W. La distribution de l'eau en interfoliaire est donc hétérogène au sein d'un échantillon On aurait ainsi une coexistence de deux phases de structures différentes, ce qui se traduit, en diffraction des rayons X, par deux réflexions fines distinctes (une à 20 Å et une à 15 Å). Cet état est un état transitoire. En effet, une fois une certaine salinité atteinte (aux alentours de 200 g/L) de $CaCl_2$), il n'y a plus qu'une seule réflexion, vers 15 Å. La distribution des molécules d'eau autour des cations interfoliaires est de nouveau uniquement 2W.

Le même comportement a été observé sur une autre expérience au cours de laquelle une goutte d'une suspension de smectite a été déposé sur une lame de verre et des diffractogrammes de rayons X ont été acquis toutes les minutes jusqu'à déshydratation de l'échantillon. La smectite utilisée pour cette expérience est la même que celle précédemment décrite : SWy-2 échangée au Ca^{2+}. Il a pu être noté que la transition s'opère en environ trente minutes, dans les conditions de laboratoire, et présente également la coexistence de deux phases d'hydratation différentes pendant ce laps de temps.

Ces observations sont en accord avec l'étude menée par Bala *et al.* (2000) qui ont travaillé sur les variations d'ordre de la distribution des molécules d'eau en interfoliaire sur une Ca-smectite en fonction de la température. La distribution des molécules d'eau en site interfoliaire est homogène pour un état 3W puis dès le début de la déshydratation, elle devient plus hétérogène, ce phénomène étant amplifié par la présence d'hétérogénéités de charges au sein de l'échantillon de smectite calcique. Une fois l'état d'hydratation suivant atteint, les molécules d'eau sont de nouveau distribuées de manière homogène.

Le phénomène de coexistence de deux états d'hydratation distincts dans le cas d'une Ca-smectite peut être expliqué par le fait que les cations divalents ont tendance à s'agencer de manière hétérogène en site interfoliaire et que ceci favorise l'hétérogénéité de distribution des molécules d'eau, notamment en phase de transition entre deux états. En effet, il a été observé (Bray *et al.* (1998)) que la transition d'un état d'hydratation à un autre, dans le cas des smectites calciques, est contrôlée par la diffusion des molécules d'eau au sein des feuillets. Cette diffusion est rendue plus difficile en raison des hétérogénéités de distribution des cations interfoliaires, c'est pourquoi on observe deux phases distinctes pour une condition d'hydratation donnée.

IV. Quantité d'eau interfoliaire

Les calculs menés sur la smectite Na-SWy2 ont abouti à un résultat de 3.66 molécules d'eau par unité formulaire (p.f.u) de smectite avec un écart-type relativement important (de l'ordre de 0.88). Les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous étions placés (atmosphère d'argon saturé en humidité) nous assuraient d'être en présence d'une smectite hydratée mais non à l'état 3W. En effet, nous avons vu expérimentalement que pour obtenir des smectites 3W il faut immerger la smectite dans de l'eau pure. En confrontant la valeur obtenue pour la quantité d'eau interfoliaire avec les données trouvées dans la littérature (Bérend *et al.* (1995) ; Dios Cancela *et al.* (1997) ; Michot *et al.* (2005) ; Vidal et Dubacq (2009) ; Fleury *et al.* (2013)) pour des smectites sodiques (Figure 60), nous pouvons confirmer que nous étions probablement dans un état 2W. La valeur obtenue semble en bon accord avec les données de la littérature pour des smectites sodiques bien que l'on puisse constater que la dispersion est assez grande.

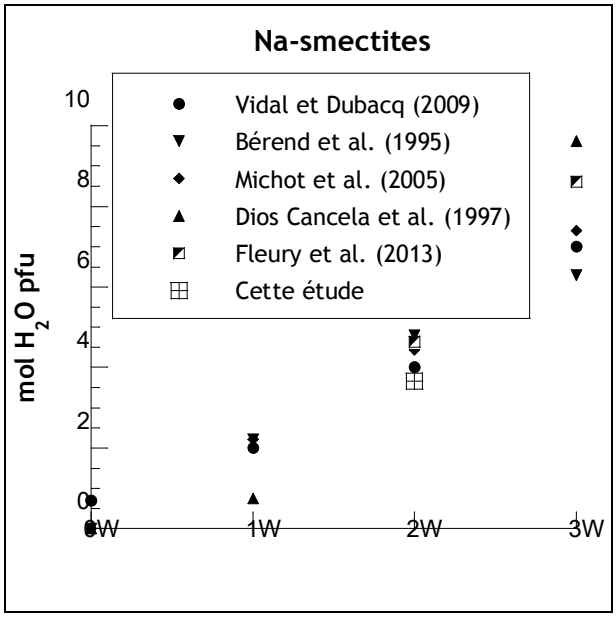


Figure 60 : Quantités d'eau intefoliaire

La méthode que nous avons mise au point semble relativement prometteuse puisque l'on retrouve bien une valeur proche des données de la littérature. Cependant, sa précision est encore loin d'être acceptable. Elle pourrait être améliorée en calibrant les mesures sur d'autres phyllosilicates, notamment à partir d'échantillons dont on pourra mieux contrôler la granulométrie et la surface, afin de pouvoir obtenir une large gamme de surfaces spécifiques et réaliser plus de mesures.

Conclusion

Ce travail de doctorat a permis d'étudier les variations de paramètres de maille de smectites à différents états d'hydratation et d'illites pour une large gamme de composition chimique et différents cations interfoliaires. Les paramètres cristallins a, b et c présentent des variations relativement faibles face aux substitutions cationiques interfoliaire et octaédrique. Lorsque l'on hydrate, le paramètre c augmente tandis que les autres paramètres ne varient quasiment pas. Il est également sensible à la nature du cation interfoliaire : les Ca-smectites ont des paramètres c supérieurs à ceux des Na-smectites du fait de l'encombrement stérique lié à la forte charge de Ca^{2+} devant celui de Na^{+}. Le plan (a,b) quant à lui est plus petit pour les Na- que pour les Ca-smectites déshydratées. En effet, le cation Na^{+} peut se placer dans la cavité hexagonale formée par les tétraèdres de Si^{4+} tandis que le Ca^{2+} se situe dans l'espace interfoliaire à proprement parler, en raison de sa plus forte charge. Lorsque l'on hydrate, les valeurs des surfaces des plans (a,b) s'égalisent du fait que le Na^{+} sort de la cavité hexagonale pour se déplacer dans le site interfoliaire afin d'être entouré des molécules d'eau.

Cependant, les paramètres de maille déterminés par la méthode de Rietveld présentent des variations assez dispersées qui peuvent être expliquées par la difficulté à affiner les mailles avec cette méthode dans le cas de minéraux mal cristallisés. Une précision plus grande pourrait être apportée en ne déterminant que le paramètre c à partir des raies (003). On perdrait alors l'information sur les variations des paramètres a et b mais les valeurs de c seraient plus fiables.

L'étude des variations de volume molaire montre que le facteur ayant la plus forte influence est l'hydratation : les variations sont de l'ordre de 50vol% entre un état 3W et un état 0W et 35vol% entre un état 2W et un état 0W. Les résultats montrent également un plus fort gonflement des montmorillonites par rapport aux beidellites. Cependant, la composition cationique induit une variation de volume molaire de l'ordre de 5vol%.

En accord avec les variations des paramètres de maille en fonction de la nature du cation interfoliaire, on retrouve des volumes molaires plus élevés pour les Ca-smectites que pour les Na-smectites, les K-illites se situant entre les deux, proches des Ca-smectites. A l'état déshydraté on observe donc des volumes molaires de plus en plus petits dans l'ordre suivant : Ca-smectites > K-illites > Na-smectites et pour les états hydratés : Ca-smectites > Na-smectites. Dans la nature, des modifications de la nature du cation interfoliaire induites par la présence de sel dans les eaux porales mènent donc à des variations de volume du

solide ainsi qu'à des différences de bilan volumique lors de la déshydratation, puisque les Na- et les Ca-smectites n'ont pas le même comportement. De plus, elles se déshydratent à des températures différentes (les transitions pour les Ca-smectites se font à plus hautes températures que pour les Na-smectites), ce qui peut avoir des conséquences sur la facilité pour l'eau expulsée de migrer puisque généralement l'augmentation de la température est liée à l'augmentation de la profondeur et donc de la compaction, avec des diminutions de la perméabilité et de la porosité du milieu.

La transition d'un état hydraté vers un autre moins hydraté entraîne une variation du volume de solide d'environ 15vol% et une illitisation à partir d'une smectite hydratée une variation de 40vol%. Ces brusques chutes de volume de solide accompagnées d'une forte libération d'eau dans des roches peu perméables peuvent avoir des conséquences sur la tenue mécanique des roches, sur la diminution de la salinité des eaux porales et sur la génération de surpressions.

En comparant les valeurs de volumes molaires avec des données de la littérature, on constate que les ordres de grandeur sont les mêmes. En revanche, notre modèle nous permet de couvrir une plus large gamme de composition chimique et d'hydratation que les modèles existants. Les volumes molaires des illites ont été comparés à des volumes d'illites contenant du fer : ces valeurs sont inférieures à celles prédites par notre modèle, ce qui pourrait induire que le fer, dont le rayon ionique est inférieur à celui du magnésium, a pour effet de réduire le volume molaire par rapport au magnésium. Les paramètres de Margules, quant à eux, sont plus élevés que ceux rencontrés dans la littérature pour des illites et des chlorites. On peut donc se demander si l'influence de la composition chimique ne serait pas plus importante sur les variations de volume molaire des smectites par rapport aux illites ou aux chlorites.

Dans une troisième partie, nous avons étudié l'effet de la déshydratation de la Ca-SWy2 en augmentant la salinité. Nous avions observé la coexistence de deux états d'hydratation dans une large gamme de concentrations en $CaCl_2$. En effet, les Ca-smectites présentent des hétérogénéités de distribution des cations interfoliaires supérieures aux smectites dont le cation interfoliaire est monovalent. Ces hétérogénéités de charge au sein d'un échantillon favorisent la formation de plusieurs états d'hydratation différents. En effet, la déshydratation des Ca-smectites, une fois initiée, est contrôlée par la diffusion de l'eau dans l'échantillon. Les sites interfoliaires faiblement chargés en Ca^{2+} seront donc moins facilement hydratables, on a donc apparition de deux domaines différents qui se traduit par la coexistence de deux réflexions (001) pour une condition d'hydratation donnée. Une fois cette transition achevée, la distribution des molécules d'eau en site interfoliaire redevient plus homogène et on n'a plus qu'une seule réflexion, correspondant à un état 2W. Ce

comportement a été également observé au cours d'une autre expérience où nous avions laissé séché un dépôt goutte d'une suspension de Ca-smectite en acquérant des diffractogrammes de rayons X toutes les minutes.

Enfin, dans une quatrième partie, nous avons discuté de la détermination de la quantité d'eau interfoliaire par combinaison de méthodes ATG et BET. La valeur obtenue est en accord avec les données récentes de la littérature, pour un état 2W. Cependant, l'erreur sur la mesure est encore très élevée. La méthode pourrait être rendue plus fiable et plus précise en la calibrant sur d'autres minéraux comme la pyrophyllite par exemple et en ayant à disposition des échantillons avec une surface spécifique plus faible.

CHAPITRE 6 :
Application au cas des bassins sédimentaires

Chapitre 6 : Application au cas des bassins sédimentaires

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'utilisation des données acquises expérimentalement pour estimer les surpressions dans les réservoirs profondément enfouis. En effet comme nous l'avons vu, cette thèse s'inclut dans un contexte d'exploration pétrolière. Parmi les phénomènes classiquement utilisés pour expliquer la présence de surpressions dans les bassins sédimentaires, on retrouve la libération d'eau par réaction minérale (Wangen (2001)) et dans le cadre de notre étude nous nous sommes focalisés sur la réaction de déshydratation des smectites en vue d'estimer la contribution de la libération d'eau sur les surpressions observées dans la nature.

Ce chapitre est articulé de la façon suivante : tout d'abord, on introduira la problématique des surpressions dans les bassins sédimentaires ainsi que les origines qui leur sont classiquement attribuées, puis l'impact de la déshydratation des smectites et de l'illitisation sur les surpressions. Enfin, on s'intéressera à l'approche employée dans cette thèse ainsi qu'à l'application à un cas d'étude réel dans le delta du Niger.

I. Les surpressions dans les bassins sédimentaires

I.1. Les surpressions

I.1.1. Les régimes de pression dans les bassins

La sédimentation est un phénomène géologique qui a lieu par exemple lorsqu'une rivière chargée en particules solides arrachées aux roches voient leur vitesse de transport diminuer, comme lorsqu'elles se jettent dans la mer. En effet, les solides se déposent alors, puis, au cours des temps géologiques, sont recouverts par de nouveaux apports et s'enfouissent. Sous le poids des nouveaux dépôts, les sédiments se compactent et peuvent donner lieu à des transformations chimiques sous l'effet de la température et de la pression.

Au moment du dépôt, les sédiments ne sont pas compactés et présentent une porosité et une perméabilité relativement élevées. La porosité est remplie de fluide et tant qu'il existe un chemin reliant la porosité au fond de la mer, la pression de pore est en équilibre hydrostatique. Lors de l'enfouissement, le poids des nouveaux dépôts compacte les sédiments déjà en place, entraînant une expulsion du fluide contenu dans la porosité et pouvant isoler les sédiments de la surface. Ainsi la pression de pore dévie du gradient hydrostatique, on parle de régime de pression anormale. Si cette nouvelle pression est supérieure à la pression hydrostatique, on parle de surpression.(Figure 61) (Mello *et al.* (1994)). Si la surpression est trop importante, elle peut atteindre la pression lithostatique, qui correspond au poids de la colonne de sédiments, et ainsi entraîner la fracturation de la roche.

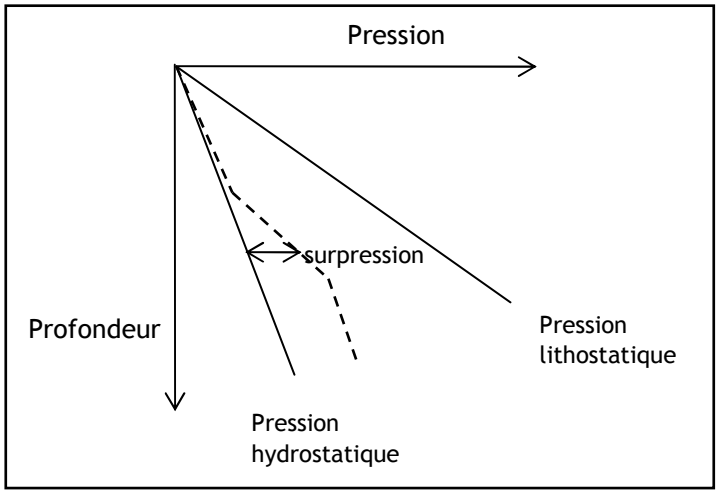


Figure 61 : Profil de pression dans un puits dans lequel la pression suit un régime hydrostatique jusqu'à une profondeur donnée puis il y a apparition d'une surpression

I.1.2. L'origine des surpressions

Les surpressions apparaissent lorsque le fluide est expulsé de roches faiblement perméables et donc a du mal à s'écouler. Depuis de nombreuses années, la question de l'origine des surpressions est au centre des préoccupations des compagnies pétrolières. Wangen (2001) a recensé les principaux mécanismes susceptibles d'être à l'origine des surpressions. Le plus important est la sous-compaction, c'est-à-dire que le système se compacte mais que les fluides contenus dans la porosité ont du mal à s'échapper. Les autres mécanismes cités sont l'expansion thermique du fluide contenu dans l'espace poreux, la libération d'eau par réaction minérale, la génération d'hydrocarbures et la cimentation de l'espace poreux.

Dans son étude, Wangen quantifie les effets de chaque mécanisme. Il en déduit que la sous-compaction et la cimentation de l'espace poreux sont les mécanismes qui génèrent le plus de surpressions dans les réservoirs profondément enfouis. Cependant, si la perméabilité du milieu est suffisamment faible et si les variations de volume solide ne compensent pas totalement le volume de fluide expulsé, les autres mécanismes sont également susceptibles d'avoir une contribution non négligeable sur la génération de surpressions.

I.2. Estimation des surpressions liées aux réactions minérales

Cette partie décrit succinctement d'une part les travaux précédents sur les estimations de la contribution des réactions d'illitisation et de déshydratation des smectites et d'autre part l'approche mise au point dans le cadre de cette thèse pour estimer les surpressions.

I.2.1. Étude bibliographique : contribution de l'illitisation et de la déshydratation des smectites

L'influence de l'eau libérée par réactions minérales, et en particulier l'illitisation des smectites, a été étudiée par de nombreuses équipes au cours des 50 dernières années. Les réactions de déshydratation au sens large du terme ont été identifiées comme étant des sources potentielles de surpressions dans les années 1960 (Powers (1967) ; Burst (1969)). L'illitisation a été fortement étudiée en raison du fait qu'une grande quantité d'eau est relâchée mais peu de travaux tiennent en compte du couplage de la compaction et de la déshydratation et l'influence sur la pression de pore et la porosité (Colton-Bratley (1987) ; Osborne et Swarbrick (1999)). Audet (1995) et Yang (2000) ont mis au point des modèles mécaniques pour la compaction des sédiments dont l'épaisseur des couches augmente au cours du temps. La réaction de déshydratation est thermiquement activée mais leurs modèles géochimiques de la réaction d'illitisation sont encore très simplifiés.
Les études modélisant la déshydratation des smectites négligeaient soit l'effet de la température (Powers (1967)), soit étaient basées sur des hypothèses thermodynamiques fausses telles que considérer que les variations de volumes de solide et d'eau quand on

augmente la température et la pression (Colton-Bratley (1987)). Les premiers travaux de thermodynamique ont été menés dans les années 1990 par Ransom et Helgeson (Ransom et Helgeson (1994a) ; Ransom et Helgeson (1994b) ; Ransom et Helgeson (1995)) mais à cause du manque de données expérimentales, leurs études sont basées sur des paramètres thermodynamiques estimés. Plus récemment, dans les années 2000, grâce à la compilation de données expérimentales et naturelles, les paramètres thermodynamiques ont pu être déterminés pour les smectites et les illites, afin d'enrichir des modèles existants (Parra *et al.* (2002) ; Vidal et Dubacq (2009) ; Dubacq *et al.* (2010)).

I.2.2. La méthodologie suivie : couplage de données thermodynamiques et modélisation de bassin

Afin d'estimer la contribution de la déshydratation des smectites sur les surpressions, nous avons choisi de coupler des résultats de thermodynamique avec des données de modélisation de bassin. Cette discipline, très prisée par les géologues, permet de rendre compte de l'histoire du bassin. Avant de décrire la méthodologie employée, une brève présentation de ce en quoi elle consiste sera faite.

I.2.2.1. La modélisation de bassin

La modélisation de bassin permet de rendre compte de l'histoire d'un bassin (dépôt des sédiments, évolution de leurs propriétés pétrophysiques, circulation des fluides...). Elle est donc utile pour la reconstruction de l'histoire thermique du bassin, l'évaluation de la maturation de la matière organique, l'évaluation de l'historique de pression et l'estimation des migrations d'hydrocarbures. Le logiciel utilisé au cours de cette thèse est Temis, développé à IFP-Énergies Nouvelles et commercialisé par Beicip-Franlab.

La construction d'un modèle de bassin s'effectue de la manière suivante :

- Tout d'abord il s'agit de construire le bloc 2D ou 3D à partir de données à l'actuel (épaisseur des couches, profondeurs bathymétriques actuelles, distribution de faciès et de matière organique), en assemblant des cartes géologiques avec une colonne chronostratigraphique. Il faut également renseigner le calculateur avec des données topographiques et structurales,
- Ensuite il faut définir un maillage du bloc permettant de représenter les principaux objets géologiques et de simuler les phénomènes les affectant au cours du temps. Ce maillage évolue en fonction du temps lors du dépôt des couches de sédiments,

- L'étape de restauration (ou "backstripping") consiste à reconstruire la géométrie du bloc dans le passé à partir des données actuelles en remontant dans le temps. Pour chaque étape de la colonne chronostratigraphique, les sédiments déposés sont enlevés ou ajoutés dans les zones d'érosion. Les sédiments restants sont ensuite décompactés selon les lois de compaction définies pour chaque lithologie.
- La dernière étape est la simulation directe permettant de reconstruire le bloc en tenant compte de la compaction, des régimes de pression des fluides et de leurs migrations et de l'histoire thermique. Il faut ainsi résoudre simultanément les équations de conservation de la masse, de compaction, de conservation de l'énergie, de maturation pour les hydrocarbures et les équations de Darcy généralisées pour un système triphasique.

I.2.2.2. Couplage de thermodynamique et de modélisation de bassin

Le principe de l'approche est de combiner des calculs thermodynamiques avec des données extraites de la modélisation de bassin. En effet, nous avons traité la déshydratation des smectites comme une réaction thermodynamique, comme nous l'avons vu précédemment.

Dans cette thèse, nous avons précédemment décrit les smectites dans une gamme de compositions chimiques variées selon différentes solutions solides. Les paramètres de Margules calculés ont été utilisés pour compléter le modèle de Vidal et Dubacq (2009) et ainsi obtenir une description complète des variations des paramètres thermodynamiques des smectites quelle que soit la composition chimique, pour chaque état d'hydratation ainsi que la transition d'un état hydraté à un autre. Le logiciel utilisé pour réaliser ces calculs est Theriak-Domino (De Capitani et Brown (1987) ; De Capitani et Petrakakis (2010)). Ainsi on peut déterminer le long d'un chemin température/pression défini, les phases minérales stables dont les états d'hydratation des smectites stables ainsi que les bilans volumiques des minéraux et des fluides. Les données d'entrée pour ce calcul sont donc : le chemin température/pression, la base de données thermodynamiques et la composition chimique de la roche en terme de roche totale.

Les données de modélisation de bassin sont extraites de Temis (Beicip-Franlab) afin de calculer les surpressions générées par la déshydratation des smectites. Le chemin température/pression est extrait de l'historique d'enfouissement d'une cellule dans un modèle de bassin afin de tenter de représenter au mieux l'histoire du bassin.

Afin de pouvoir confronter les données obtenues par Theriak avec celles de Temis, il faut se placer dans des systèmes semblables. C'est pourquoi on ajuste la quantité d'eau initiale du système puis progressivement, à chaque étape du chemin température/pression

on retire un volume d'eau correspondant à la compaction. Ainsi on simule en chaque instant un système qui se compacte au cours du temps.

En se basant sur la loi de Darcy, selon laquelle le flux d'eau entre deux pas de temps géologiques est proportionnel au gradient de pression, on peut calculer la pression tenant compte de la déshydratation (OP_{ds}) à partir de la pression donnée par Temis (OP_{Temis}), qui n'en tient pas compte (Eq. 18).

$$OP_{ds} = \frac{\Delta V_{ds}}{\Delta V_c} \times OP_{Temis} \qquad \text{Eq. 18}$$

où ΔV_{ds} est la variation de volume effective, tenant compte à la fois de la diminution du volume solide lié au changement d'état d'hydratation de la smectite (ΔV_s) et à l'augmentation du volume d'eau (ΔV_d) dans l'espace poreux lors de la déshydratation ($\Delta V_{ds} = \Delta V_d - \Delta V_s$) et ΔV_c est le volume d'eau qui sort de la cellule lors de la compaction.

II. Article : La déshydratation des smectites dans les bassins sédimentaires compactants : une source additionnelle de surpressions

Cette partie contient un article, à soumettre à Marine and Petroleum Geology, qui décrit la contribution de la déshydratation des smectites sur la génération de surpressions dans les bassins sédimentaires, mettant en application la méthodologie décrite précédemment sur un cas d'étude réel dans le delta du Niger. Une conclusion en français figure à la fin de l'article (p.204).

Résumé

La prédiction des surpressions est un défi pour les compagnies pétrolières depuis des décennies. Les surpressions sont générées quand un fluide est relâché d'une roche peu perméable et que les sédiments ne peuvent se compacter normalement. Plusieurs mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la génération de surpressions et l'un d'entre eux est la génération d'eau lors de réactions minérales. Cette étude s'intéresse à la contribution de la déshydratation d'argiles gonflantes, appelées smectites, sur la génération de surpression dans les basins sédimentaires compactants. Contrairement à l'illitisation, la déshydratation des smectites est une réaction rapide dans les conditions de laboratoire, elle peut donc être considérée comme instantanée à l'échelle des temps géologiques. De plus elle s'opère par paliers successifs: les couches d'eau sont relâchées les unes après les autres à des températures données. Ce travail combine des calculs thermodynamiques de stabilité des états hydratés et des bilans volumiques avec des données de modélisation de bassin extraites de Temis (Beicip-Franlab). Le modèle thermodynamique est basé sur les travaux de Vidal et Dubacq (2009) et les paramètres supplémentaires calculés au cours de cette thèse et tient compte des variations de volume des solides et des fluides. Le logiciel utilisé est Theriak-Domino. Cette méthodologie est tout d'abord testée sur un cas synthétique, puis sur un cas réel du delta du Niger, où de fortes surpressions ont pu être associées à la présence d'épaisses couches argileuses. Les surpressions calculées sont plus proches des données de puits que les précédentes estimations ne tenant pas compte de la déshydratation des smectites. La contribution de cette réaction est de l'ordre de 15 à 20 MPa, ce qui représente environ 40% de la surpression totale observée. La déshydratation des smectites semble donc avoir une contribution significative sur la génération de surpressions mais dans des environnements spéciaux, avec de forts taux de sédimentation et d'épaisses couches argileuses très peu perméables.

Smectite dehydration in compacting sedimentary basins: a source of additional overpressure

Clémentine MEILLER[1,2], Xavier GUICHET[2], Eric KOHLER[2], Teddy PARRA[2], Claire FIALIPS[1]

[1] Total EP, CSTJF, Avenue Larribeau, 64018 Pau Cedex, France

[2] IFP Energies Nouvelles, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

Corresponding author: X. Guichet xavier.guichet@ifpen.fr +331 47 52 66 32

Abstract

Overpressure prediction is a challenge for petroleum exploration since decades. Overpressure is generated when the sedimentation rate is very high and sediments are not normally compacted. Several mechanisms were put in evidence to explain the generation of overpressure. One of them is the impact of water released from mineral reactions. The presented study focuses on the contribution of swelling clays, namely smectites, to the overpressure generation in sedimentary basins. Unlike illitization, smectite dehydration is a rapid reaction in laboratory conditions, so it can be considered as instantaneous at the geological time scale. Moreover it shows a multi-step behaviour: water layers are released one after the others at discrete temperatures. This work combines thermodynamic calculations of smectite hydration states stability and solid and fluid volumes balance with basin modelling data extracted from Temis (Beicip-Franlab) to estimate the overpressures. The changes of smectite water content associated with solid volume variations under burial conditions are taken into account. The thermodynamic model is based on an existing model that takes into account the multi-step behaviour of smectite dehydration and additional parameters. The calculations are done with Theriak-Domino software. This methodology is tested first on a synthetic case. It is also used in a real case in Niger Delta, where high overpressures are observed at deep burial, corroborated with the presence of thick shale layers. The consideration of smectite dehydration leads to overpressure values closer to observed values in wells than in the case where only undercompaction as mechanism generating overpressure is taken into account. The contribution of this reaction is about 15 to 20 MPa, which represents about 40% of the total observed overpressure. In such specific geological conditions where there is undercompaction, smectite dehydration appears to be a significant contribution to overpressure generation.

Keywords

smectite dehydration, overpressure, compaction, clay diagenesis, solid solution, basin modelling

1. Introduction

With the rise of energy demand, major operators are expanding their search for new reserves, moving into deeper water and more hostile environments. As a consequence, the offshore industry faces new challenges in finding and developing deepwater reserves.

When a well-bore is being drilled for oil exploration, drilling mud is used in the hole to maintain its integrity and safety. The used mud density depends on the pore fluid pressure in the rock, and drilling problems can occur in regions where overpressures are observed. Fluid pore pressure P is defined as the pressure within the fluid of the pore space of a sedimentary rock. This pressure can be higher than, equal to, or lower than the hydrostatic pressure, defined as $P_h = \rho_f.g.z$, where ρ_f is the fluid density, g the gravity acceleration, and z the depth. Pressure exceeding the hydrostatic pressure is equivalently termed abnormally high pore pressure, or overpressure (Mello *et al.* (1994)). Such overpressuring can substantially affect drilling rates and even causes serious problems during drilling. It is, therefore, critical to predict overpressuring before drilling and to identify its precursors during drilling (Thomeer et Bottema (1961)).

Quantitative basin modelling provides a method to test the consequences of geological models, that is why it is used to help the decision making about mud pressure for example.

The development of overpressure in a geological compartment represents an out-of-equilibrium situation, due to the slow rate of fluid expulsion from this compartment. Several mechanisms are suggested for delaying fluid expulsion, such as mechanical compaction or a low vertical permeability, and overpressure build-up, such as aquathermal pressuring, hydrocarbon generation, cementation of the pore space or water released from mineral reactions (Osborne et Swarbrick (1997) ; Yardley et Swarbrick (2000)). Wangen (2001) reviewied and compared quantitatively some of these mechanisms.

The present study focuses on water released from mineral reactions, in particular smectite dehydration (Powers (1967) ; Burst (1969)), on changes in the amount of interlayer water associated with smectite under burial conditions and on the volume variations of smectites during dehydration. It combines the results of thermodynamic calculations based on Vidal Vidal et Dubacq (2009)'s work using the software Theriak (De Capitani et Brown (1987) ; De Capitani et Petrakakis (2010)) with data from basin modeling extracted from Temis (Beicip-Franlab), to estimate the overpressures. The methodology used during the study is described and the contribution of smectite dehydration to overpressure is first estimated for a synthetic case. The methodology is then applied to a case study from the Niger delta.

2. Background

Smectites belong to 2:1 phyllosilicates group: they are composed of one octahedral sheet surrounded by two tetrahedral sheets. Cationic substitutions and structural defects impart a net negative charge to the 2:1 layer, which is compensated by interlayer cations, such as Na^+ or Ca^{2+}. These cations are highly hydratable and may accomodate water molecules in the interlayer space making the structure swells, so that smectites are called expandable. When temperature increases, smectites dehydrate and during this reaction, structural water bound within the sheet layers of smectite is released into the pore space, which may increase the pore pressure.

Although the smectite-to-illite transformation is one of the fundamental mechanisms of mineral reactions in clastic rock, few studies (Powers (1967) ; Colton-Bratley (1987) ; Osborne et Swarbrick (1999)) have taken into account the coupling of compaction with concurrent sediment dehydration, along with the associated effect on pore pressure and porosity. The simple gain or loss of interlayer water (hydration/dehydration) by smectite has often been confused with the smectite-to-illite transformation. Although release of interlayer water associated with smectite transformation occurs during smectite-to-illite transformation, the reaction mechanisms leading to the formation of illite are irreversible. Contrary to illitization, smectite hydration/dehydration is a reversible process, which only involves water exchange.

Audet (1995) and Yang (2000) presented a continuum mechanics model for the 1-D gravitational compaction of a sediment layer whose thickness increases with time. In this model, the sediment grains undergo a thermally activated dehydration reaction that releases water. The strength of Audet (1995) and Yang (2000)'s studies is related to the non-dimensional nature of the equations of their models, allowing to discuss the main features of the mineral reaction and its effect on pore pressure, although the smectite-illite reaction scheme suffers from large uncertainties. As underlined by these authors, a possible extension of their works is to include the more complicated real geochemistry, to be applicable in a more realistic geological environment.

The previous attempts of smectite hydration/dehydration modelling either neglected temperature effect (Powers (1967)), or were based on erroneous thermodynamic assumptions because the changes in entropies and molar volume of bulk and interlayer water with increasing pressure and temperature were considered negligible (Colton-Bratley (1987)). The first thermodynamic studies were lead by Ransom and Helgeson in the 1990s (Ransom et Helgeson (1994a) ; Ransom et Helgeson (1994b) ; Ransom et Helgeson (1995)), but they had to calculate the thermodynamic parameters with correlative methods because of the lack of experimental data. Later, experimental and natural data compilations

lead to the determination of these thermodynamic parameters allowing the enrichment of thermodynamic models (Parra *et al.* (2002) ; Vidal et Dubacq (2009) ; Dubacq *et al.* (2010)) which take into account the transition between two hydration states and a part of smectites and illites chemical variability.

3. Geochemical model

In this study, smectite dehydration is considered on a thermodynamic point of view: at each temperature and pressure step, the mineralogy is calculated as the most stable and complete equilibrium, in order to determine which phases and in particular which hydration state are the more stable. The calculations are based on thermodynamic databases integrating most recent works on the topic. A review of earlier studies is presented in this part.

3.1. Ransom and Helgeson (1994a, 1994b, 1995)

In the 1990s, Ransom and Helgeson (1994a, 1994b, 1995) established a thermodynamic model based on the description of smectite hydration as the possession or the lack of interlayer water. This non ideal solid solution model does not take into account interaction between cations in the structure. Moreover it is based on the hypothesis that there are only two hydration states: fully hydrated or totally dehydrated. The authors took into account the volume variation of water during hydration and dehydration and assumed that there are no other crystallographic changes in the smectite structure. The interlayer region in the silicate structure can be considered to be solvent, the water is the solute, and the solution is called solid-solution. Smectite dehydration can be described symbolically in terms of homologous hydrous (hs) and anhydrous (as) components writing the following overall reaction:

$$\text{Smectite}_{hs} \leftrightarrow \text{Smectite}_{as} + nH_2O \qquad \text{Eq. 19}$$

where n stands for the number of moles of water involved in the reaction.

The chemical and thermodynamic properties of interlayer water differ from those of pore water. Interlayer water can be considered as water bounded into a mineral forming a hydrated mineral. When the dehydration occurs, the interlayer water is released from the hydrated smectite to form H_2O and a homologous anhydrous smectite. Thermodynamic parameters (S°, H°, V°, G°, Cp) for hydrated smecti tes are estimated according to the oxide summation principle: thermodynamic properties for an unknown mineral are calculated from

other known minerals, writing an analogous reaction involving the mineral with unknown parameters and minerals for which parameters are known.

In this way, molar volumes for smectites with any chemical compositions are estimated, at a dehydrated state $V^o_{lat} + V^o_{int}$, where $V_{lat}°$ and $V_{int}°$ denote the standard molar volume of the smectite lattice and dry interlayer respectively. To calculate the volume taking into account the amount of interlayer water Ransom and Helgeson (1994a) wrote the following equation:

$$V^o = V^o_{lat} + V^o_{int} + n_{H_2O(il)} V_{H_2O(il)} \qquad \text{Eq. 20}$$

where $n_{H_2O(il)}$ and $V^o_{H_2O(il)}$ are respectively, the number of moles and standard molar volume of interlayer H_2O. The number of moles of interlayer water is calculated for a totally hydrated state:

$$n_{H_2O(il)} = \frac{\rho_{il}(V^o{}_{il} - V^o{}_{cat})}{M_w} = 4{,}5 \text{ mol} \qquad \text{Eq. 21}$$

where ρ_{il} = 1.05 stands for the interlayer water density (Hawkins et Egelstaff (1980)), $V_{il}°$ represents the molar volume the interlayer space calculated with the cell parameters, $V_{cat}°$ designates the volume occupied by the interlayer cations and M_w is the molecular weight of water.

3.2. Vidal and Dubacq (2009)

In nature, smectite dehydration shows a multi-step behaviour: water molecules are intercalated as layers in the interlayer space and during burial, water layers are released one after the other at given temperatures. Classically, four hydration states are defined: 0W, 1W, 2W and 3W where the number represents the number of water layers in the interlayer space. The transition from one hydration state to another occurs at a given temperature. During burial history, a smectite will present several dehydration steps.

Vidal et Dubacq (2009) proposed a symmetric non ideal solid solution model for smectite dehydration, that reproduces the multi-step variation experimentally observed and takes into account the volume changes as a function of composition, pressure, temperature and nature of the interlayer cation. They described eight solid-solutions which involve smectite and mica end-members. The main limitation of their model is that they only take into account one

cationic substitution: the pyrophyllitic substitution i.e. the quantity of interlayer cation between two end-members: pyrophyllite $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$ and R-mica $Si_3Al_3RO_{10}(OH)_2$.

This model is based on the same assumption for the solid solution description as Ransom and Helgeson. The volume variations and the water content are described through three equilibriums at any transition step:

$$\text{Smect.}m_{n-1}H_2O = \text{Smect.A} + m_{n-1}H_2O \qquad \text{Eq. 22}$$

$$\text{Smect.}m_nH_2O = \text{Smect.A} + m_nH_2O \qquad \text{Eq. 23}$$

$$\text{Smect.}m_nH_2O = \text{Smect.}m_{n-1}H_2O + (m_n - m_{n-1})H_2O \qquad \text{Eq. 24}$$

where m_n and m_{n-1} are the number of moles of water at two successive hydration states, Smect.A is the totally dehydrated end member.
The non ideal part of this model is calculated using the following formalism (Mäder et Berman (1992)):

$$RT\ln\gamma_i = \sum_{i=1}^{nE-1}\sum_{j=i+1}^{nE} W_{i-j} \times X_j \times (1 - X_i) - \sum_{i=2}^{nE-1}\sum_{j=i+1}^{nE} W_{i-j} \times X_j \qquad \text{Eq. 25}$$

where γ_i is the activity coefficient of the component i, nE is the number of end-members in the considered solid-solution, X_i and X_j are the molar fractions of end-members i and j, and W_{i-j} are the Margules parameter corresponding to the interaction between end-members i and j.

This model can be used to estimate smectites thermodynamic parameters whatever is the hydration state or the chemical composition of the smectite, along one cationic substitution and to study the transition between two hydration states during burial.

3.3. This study

The volume balance of smectite dehydration has to take into account two variations: on one hand, the increase of water volume in the system due to the release from hydrated smectite and on the other hand the decrease of smectite volume due to the phase transition from a hydrated smectite to a less hydrated smectite.

In nature, smectites show a wide range of chemical compositions with different interlayer cations: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} or K^+. In order to consider the real behaviour of smectites in sedimentary basins, a model taking into account the global range of chemical compositions and the hydration states variations is necessary. Vidal et Dubacq (2009) assumed that the structure and organisation of the interlayer and the cation-water interactions are identical for all smectites with the same interlayer cation, interlayer charge and number of interlayer water molecules. This is a strong hypothesis because it does not account for some natural observations of smectites behaviour. It has been proven that for two smectites with identical interlayer charge, the one where the charge is located in the octahedral sites (montmorillonites) will more easily swell than the one where the charge is located in the tetrahedral sites (beidellites) (Foster (1953) ; Foster (1954) ; Harward et Brindley (1965)).

In the present study, smectite dehydration is studied in a wider range of chemical compositions in agreement with natural observations. Three substitutions were considered: the pyrophyllite substitution presented earlier, the illitic substitution between two end-members: R-Mg-celadonite ($Si_4AlMgRO_{10}(OH)_2$) and pyrophyllite (Prl) and the Tschermak substitution between two end members: R-mica (Ms) and R-Mg-celadonite (cel), which are the three more common substitutions found in nature.

The present model is based on Vidal et Dubacq (2009)'s work that takes into account cationic interactions and describes in a more realistic way the multi-step variation during dehydration.

The solid-solution model is described with the following equation which takes into account the cationic substitutions occurring in interlayer and inside the layers. To better describe the interaction between cations in the system, four new Margules parameters for the volume (e.g. for Na-smectites : $W_{Na-\square}$, $W_{\square-Na}$, W_{Mg-Al} and $W_{Al-}Mg$) have been estimated to consider a wider chemical range (Eq. 26).

$$V(x_{Na}, x_{Mg}) = (x_{Na} + 1)V°_{Prl} + (x_{Na} - x_{Mg})V°_{Ms} + x_{Mg}V°_{cel} + x_{Na}(1-x_{Na})W_{Na-\square} + x_{Na}(1-x_{Na})^2(W_{Na-\square} - W_{\square-Na}) + x_{Mg}(1-x_{Mg})W_{Mg-Al} + x_{Mg}(1-x_{Mg})^2(W_{Mg-Al} - W_{Al-Mg}) \quad \text{Eq. 26}$$

The same equation is used to calculate the thermodynamic parameters for Ca-smectites. These additional parameters are described in more details in another paper (Meiller at al., in prep.). They have been fitted on experimental volumes data on synthetic smectites estimated by Rietveld method (Rietveld (1969)). The Figure 62 summarizes what our model brings new in comparison to Vidal and Dubacq.

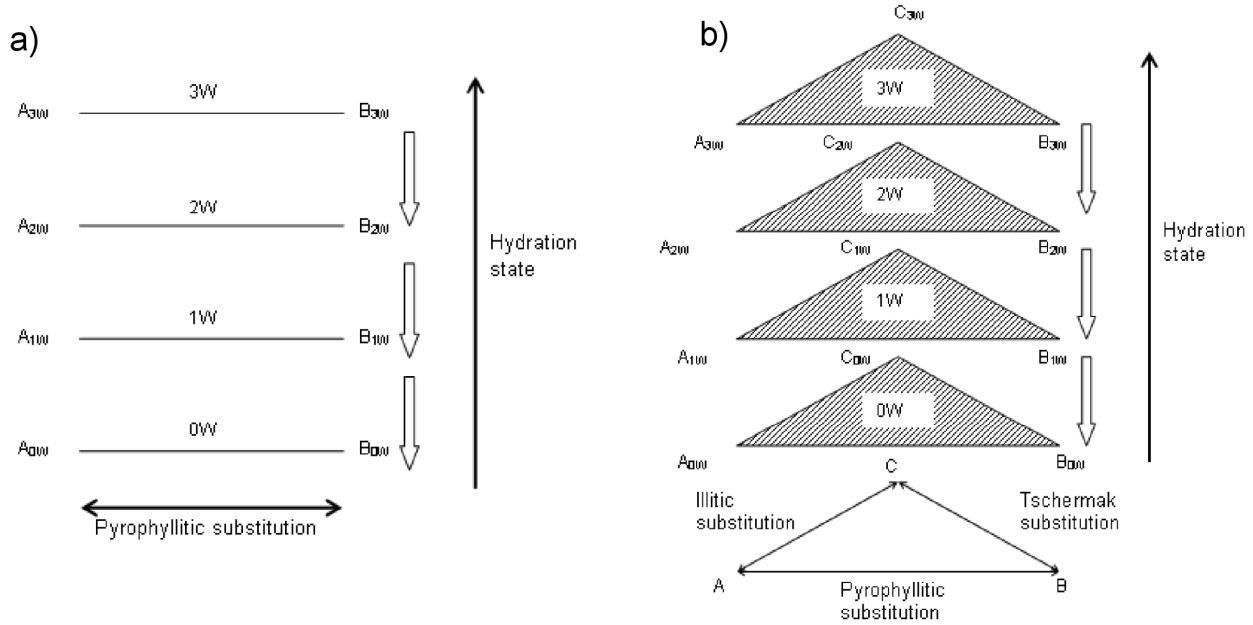


Figure 62: Differences between the models and contribution of our model a) Vidal and Dubacq (2009) model: it takes into account only one cationic substitution: the pyrophyllitic substitution between two end-members: pyrophyllite $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$ and R-muscovite $Si_3Al_3RO_{10}(OH)_2$. b) Our model describes three substitutions: the pyrophyllite substitution, the illitic substitution between two end-members: R-Mg-celadonite ($Si_4AlMgRO_{10}(OH)_2$) and pyrophyllite (Prl) and the Tschermak substitution between two end members: R-muscovite (Ms) and R-Mg-celadonite (cel)

The molar volumes values calculated according to the three available thermodynamic models (Ransom and Helgeson's model, Vidal and Dubacq's model, our model) are presented in Table 1 and compared with experimental data obtained with Rietveld method on synthetic samples, for a smectite with the structural formula: $R^{a+}_{\frac{0.3}{a}}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2$

where R is the interlayer cation and **a** its valence. Ransom and Helgeson's model allows calculating the dehydrated state and the fully hydrated state, but does not allow following the intermediate states of hydration. Vidal and Dubacq's model reproduces all the states of hydration, but does not match the volume change of the smectite related to the nature of the interlayer cation. Our model provides values for every hydration state regardless of the interlayer cation.

Table 1: Molar volume values according to the different models (cm^3/mol) described earlier. Ransom and Helgeson: calculate the dehydrated state and the fully hydrated state. Vidal and Dubacq: reproduces all the states of hydration, but does not match the volume change of the smectite related to the nature of the interlayer cation. Our model: provides values for every hydration state whatever is the interlayer cation. The values for non available experimental data (1W and Ca 2W) are obtained with an extrapolation of our model with Dubacq et al (2010) method.

	Experimental values		This study		Vidal and Dubacq 2009	Ransom and Helgeson 1994	
	Na^+	Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	Na^+ and Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}
0W	133.0	140.4	133.2	143.3	138.5	121.2	155.7
1W			170.1	171.7	173		
2W	212.4		209.4	206.2	207.8		
3W	253.6	237.0	255.0	246.3	256	198.7	233.2

4. Numerical methodology

Our model describes the thermodynamic volume parameters of dioctahedral smectites with different interlayer cations at different hydration states. It allows calculating both water and mineral volumes variations as a function of hydration state.

Smectite hydration state depends chiefly on temperature and less so on pressure. At the scale of geological times and even at the laboratory time scale, smectite dehydration can be considered as instantaneous. Smectite hydration states can be considered at thermodynamic equilibrium. The software used to determine the stable phases with thermodynamic calculations at given conditions is Theriak-Domino (De Capitani et Brown (1987) ; De Capitani et Petrakakis (2010)). Pressure and temperature are related to burial history, provided by basin modelling simulation. Then overpressures are estimated taking into account undercompaction and water released from smectite dehydration.

4.1. Theriak-Domino Suite

Theriak-Domino is a software collection (available for free download on http://titan.minpet.unibas.ch/minpet/theriak/theruser.html) that is able to calculate the stable mineral assemblage and equilibrium phase compositions for a given rock composition (solid and fluids) at specified pressure and temperature. The calculations are based on Gibbs free energy minimization, according to a thermodynamic database (De Capitani et Brown (1987) ;

Berman (1988)). The general equation for the molar apparent Gibbs free energy of a phase, at T and P is given by :

$$\Delta_a G = \Delta_f H^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^{T} C_p dT - TS^{T_0,P_0} - T\int_{T_0}^{T} \frac{C_p(T)}{T} dT + \int_{P_0}^{P} V(T,P)dP \qquad \text{Eq. 27}$$

where T is the temperature, P the pressure, T_0 and P_0 the standard state (25°C and 1bar, respectively), $\Delta_f H^{T_0,P_0}$ is the molar enthalpy of formation at T_0 and P_0, S^{T_0,P_0} is the molar entropy at T_0 and P_0, $C_p(T)$ is the molar heat capacity at P_0 and V (T,P) is the molar volume function.

The database contains all thermodynamic properties (G°, H°, S°, V°, C_p) for a set of end-members and a wide collection of solid solutions.

The used database is, for a wide range of minerals, based on data from Berman (1988). For smectites and illites, thermodynamic parameters were added from Parra *et al*. (2002), Vidal and Dubacq (2009) and Dubacq *et al.* (2010), and from our work on smectites and illites volume variations as a function of chemical composition (Meiller *et al.* in prep.). To perform a calculation, inputs are: the bulk composition of the rock and a T-P path. Theriak provides as output data, volume and number of moles of every solid phase and fluid phase, necessary to establish the volume balance in order to assess the overpressure.

4.2. Temis

Basin models are useful for (1) the reconstruction of the thermal history of the basin, (2) the evaluation of the maturation of the organic matter, (3) the evaluation of the pressure history, and (4) an appreciation of hydrocarbon migration and reservoir filling.

A 2D or 3D case study is composed of four major steps which are: block building, gridding, backward simulation (restoration), and forward simulation. The 2D or 3D block is obtained by assembling a chronostratigraphic column with a set of maps. Each period of the column is correlated to one layer in the geometrical 3D block. For each of the layers, the set of maps are present-day thicknesses, facies distribution, kerogen distribution and Total Organic Carbon (TOC) distribution.

During backward restoration, the simulation begins at present day and for every period defined in the chronostratigraphic column, deposited sediments are removed and eroded sections are added to the block. Once sedimentation and erosion have been accounted for, the remaining sediments are decompacted or compacted in case of erosion by using porosity/depth relations for each lithology. This process, generally called backstripping allows

transformation of the real thickness maps into solid thickness maps which are later used for forward simulation.

During the last step, the forward simulation, the 2D or 3D fluid flow simulator solves simultaneously the mass conservation equations for solids and fluids, the compaction equation, the momentum conservation equation, the energy conservation equation, the maturation equations (three components: oil, gas, and coke) and the generalized Darcy equations for three phases flow. The physical concepts and their mathematical formulations are described in Schneider *et al.* (2000).

The multi-phase flow option has not been selected here. Within the monophasic Darcy fluid flow approach, the porosity of the matrix is only filled with water. The rock permeability as well as the characteristics of the water, mainly density and viscosity, influences the water flow. The water flow is related to the pressure gradient according to the Darcy law:

$$\overrightarrow{Q_w} = \phi \overrightarrow{V_w} = -\frac{k}{\mu}\left(\vec{\nabla} P - \rho_w . \vec{g}\right) \qquad \text{Eq. 28}$$

where k is the rock permeability, and μ the water viscosity.

4.3. Coupling for overpressure calculation

The approach of this study is that overpressure depends on the relation between the released water quantity and the available porous space. It is necessary to know the water volume released by dehydration, the solid volume variation and the porosity variation during burial. To calculate the overpressure due to smectite dehydration, the burial history of a cell containing clays and which presents overpressures, due to undercompaction, is extracted from the basin modelling. Then, for each temperature and pressure step, the most stable assemblage is calculated and hydration state of smectites is determined.

The first step is to simulate with Theriak a system where all the initial porosity ϕ^i_{Th} is full of water (all the water adjustment in Theriak are done by the variation of the number of moles of Hydrogen) and equals to the initial porosity used in Temis ϕ^i_{Te} :

$$\phi^i_{Th} = \frac{V^i_{water}}{V^i_{solid} + V^i_{water}} = \phi^i_{Te} \qquad \text{Eq. 29}$$

where ϕ^{i}_{Th} is calculated with the volumes extracted from Theriak, V^{i}_{solid} and V^{i}_{water} designate respectively the initial solid volume and the initial water volume.

A difficulty is that Theriak does not take into account the expelled water by compaction. To simulate the water loss due to compaction calculated with Temis, water has to be removed in Theriak at each step. In order to simulate the compaction of the rock, the quantity of water present in the system in Theriak has to be modified manually, subtracting the water volume expelled during compaction, determined from Temis calculations. Thus, for each step the volume balance of water and solids present in the system is obtained and can be corroborated with the porosity data, that represents the available volume. By doing this, thermodynamic calculations can be performed with Theriak for a system having a water/rock ratio identical to the Temis cell. The Theriak outputs are the volumes of every solid and fluid phases, and allow to determine the effective volume variation of the system which impacts the pressure of the system. Since smectite dehydration corresponds to a water volume increase ΔV_d in the porous space, and to a decrease of the mineral volume ΔV_{sol}, the effective volume variation is:

$$\Delta V_{ds} = \Delta V_d - \Delta V_{sol} . \qquad \text{Eq. 30}$$

If the effective volume increases, the pressure of the system is expected to increase, unless the permeability of the rock is sufficiently high to drain it.

Therefore, to assess the pressure variation inferred to smectite dehydration, the effective volume has to be linked to the fluid flow in the basin. According to the Darcy's law (Eq. 28), the amount of water flowing through a rock between two geological events is proportional to the pressure gradient. The Temis forward simulation solves simultaneously the mass conservation equations for solids and fluids, the compaction equation, the momentum conservation equation, and assesses the pressure in every cells of the model associated to the water volume expelled by compaction. In other words, between two geological events, the Temis simulation provides the relation between the pressure and the volume of water leaving the cell. The pressure variations following the efficient volume, all other parameters being constant in the cell, can be calculated with the following equation:

$$OP_{ds} = \frac{\Delta V_{ds}}{\Delta V_c} \times OP_{Temis} \qquad \text{Eq. 31}$$

where OP_{ds} stands for the total overpressure integrating the two mechanisms (compaction and smectite dehydration), OP_{Temis} is the overpressure calculated with Temis (taking into

account solely the mechanical compaction without the contribution of smectite dehydration), ΔV_c designates the water volume released by compaction and ΔV_{ds} represents the effective volume. The implicit hypothesis done in this calculation is that smectite dehydration does not modify the permeability of the sediment and the overpressure generated by dehydration does not significantly change the flow rate.

3.4. Synthetic case

In order to illustrate the methodology previously exposed, a synthetic case is presented. It is a very simple geological structure made up of a 2D section filled by alternating layers of shale and sandstone.

For the synthetic case, a sedimentary rate of 100 m/My and a geothermal gradient of 40℃/km were considered. The burial history of the cell located at around 4000 m depth at present day is extracted from basin modelling (Table 2) The fluid flow calculations were performed for the default lithologies of Temis (shale, and sandstone respectively), with Kozeny-Carman permeability laws with specific surfaces equal to 5.10^7 and 4.10^5 m^2/m^3, respectively. The temperature increases with a normal trend due to the imposed geothermal gradient. The overpressure due to undercompaction is moderate (about 1.45 g/cm^3 equivalent mud weight). Even if the system is overpressured, the porosity of the sediments decreases until present day.

Table 2: Burial history of the studied cell

Data from basin modelling						
Age (My)	**Temperature (℃)**	**Pressure (MPa)**	**Porosity**	**Depth (m)**	**OP_{Temis} (MPa)**	**Mud weight**
41	21.54	3.54	0.50	562.94	0.60	0.64
38	42.01	10.10	0.41	780.69	2.11	1.32
35	54.25	13.98	0.34	1079.22	2.97	1.32
32	68.14	17.89	0.27	1418.06	3.46	1.29
29	82.34	22.10	0.22	1764.41	4.17	1.28
26	**96.46**	**26.15**	**0.18**	**2108.81**	**4.74**	**1.26**
23	**112.44**	**31.65**	**0.17**	**2498.63**	**6.30**	**1.29**
20	125.13	36.01	0.15	2807.96	7.54	1.31
17	136.53	40.02	0.14	3086.08	8.74	1.32

14	147.24	43.91	0.13	3347.29	9.99	1.34
10.5	154.73	47.67	0.12	3530.03	11.90	1.38
7	163.67	51.79	0.11	3747.97	13.82	1.41
3.5	173.11	55.88	0.10	3978.37	15.58	1.43
0	182.86	60.17	0.10	4216.06	17.47	1.45

To perform calculations of mineral evolutiona sedimentary basin for which the cap rock mineralogy is composed of a mixing of clay minerals and silicates was considered. Considering a shale composed of about 33wt% of smectite, 25wt% of quartz, 40% of kaolinite and less than 1wt% of albite, a simple chemical system with only Si-Al-Mg-Na as cations in the minerals is then considered in Theriak. The mineralogical evolution of the shale along a P/T path experienced during burial is calculated according to the thermodynamic principle of Gibbs energy minimization with Theriak (Figure 63 a). First the initial stable assemblage calculated by Theriak with the provided chemical composition reproduces the mineral assemblage of the shale described earlier. Along the P/T path, few mineralogical changes occur: smectite dehydration takes place between 96 and 112℃. In these conditions we observe only the first transition 3W → 2W.

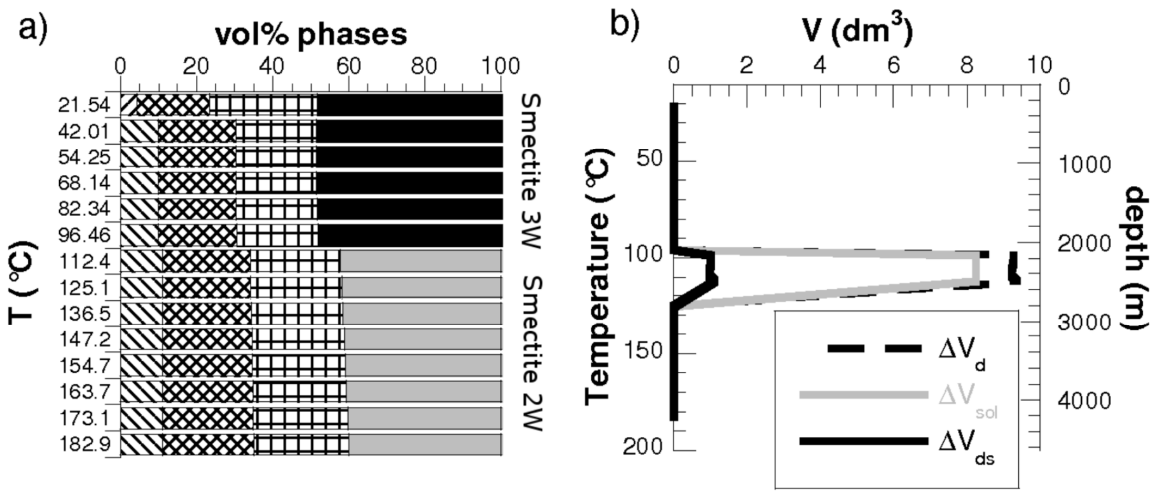


Figure 63: a) Mineralogical evolution of shale along a P/T path during burial according to Theriak calculations ; b) Mineral and water volumes variations due to smectite dehydration for an initial deposit of 1m^3 of sediments

The considered cell is 320 m thick at present day. As described previously, smectite dehydration is an instantaneous phenomenon when a precise temperature is reached. The temperature calculated in Temis for each cell is however corresponding to the temperature at the centre of the cell. To simulate a progressive increase of temperature within the cell, the interval of time during which the dehydration will occur is divided into five intermediate steps,

hereby allowing dehydration at different time throughout the thickness of the cell. The increasing in temperature and release of water is considered linear during the intermediate steps.

The calculated variations in mineral and water volumes due to smectite dehydration for an initial deposit of 1m^3 of sediments (Figure 63 b) shows that the volume of water released by smectite dehydration (ΔV_d) is higher than the decrease of mineral volume due to the transition 3W → 2W (ΔV_{sol}), i.e. the effective volume ΔV_{ds} is positive and the overpressure of the cell is expected to increase.

The pressure calculations taking into account smectite dehydration.(P_{ds} according to Eq. 31) lead to higher values than the pressure calculated by basin modelling with only undercompaction as overpressure driving parameter (P_{Temis}) (Figure 64).

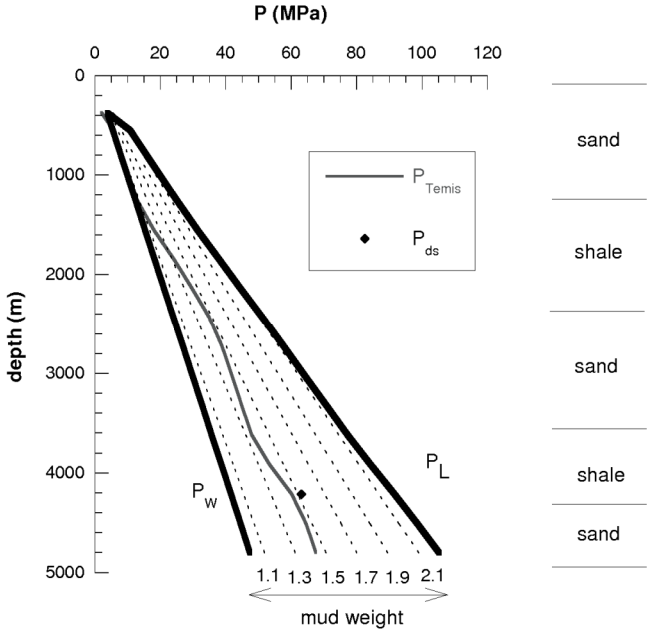


Figure 64: Pressure profile in the well at present day. P_W and P_L stands respectively for hydrostatic and lithostatic gradients

The calculated pressure taking into account the contribution of water release by smectite dehydration is around 1.5 g/cm^3 equivalent mud weight at present day, which corresponds to a total overpressure of 21 MPa. The contribution of smectite dehydration is about 4 MPa, around 20% of the total overpressure.

5. Real case application

5.1. Geological context: Niger Delta

The Niger Delta is situated on the West Coast of Africa, at the triple junction between the South Atlantic, the Gulf of Guinea Margin and the Benue Trough (Figure 65). The zone of interest is located in the eastern part of the Delta.

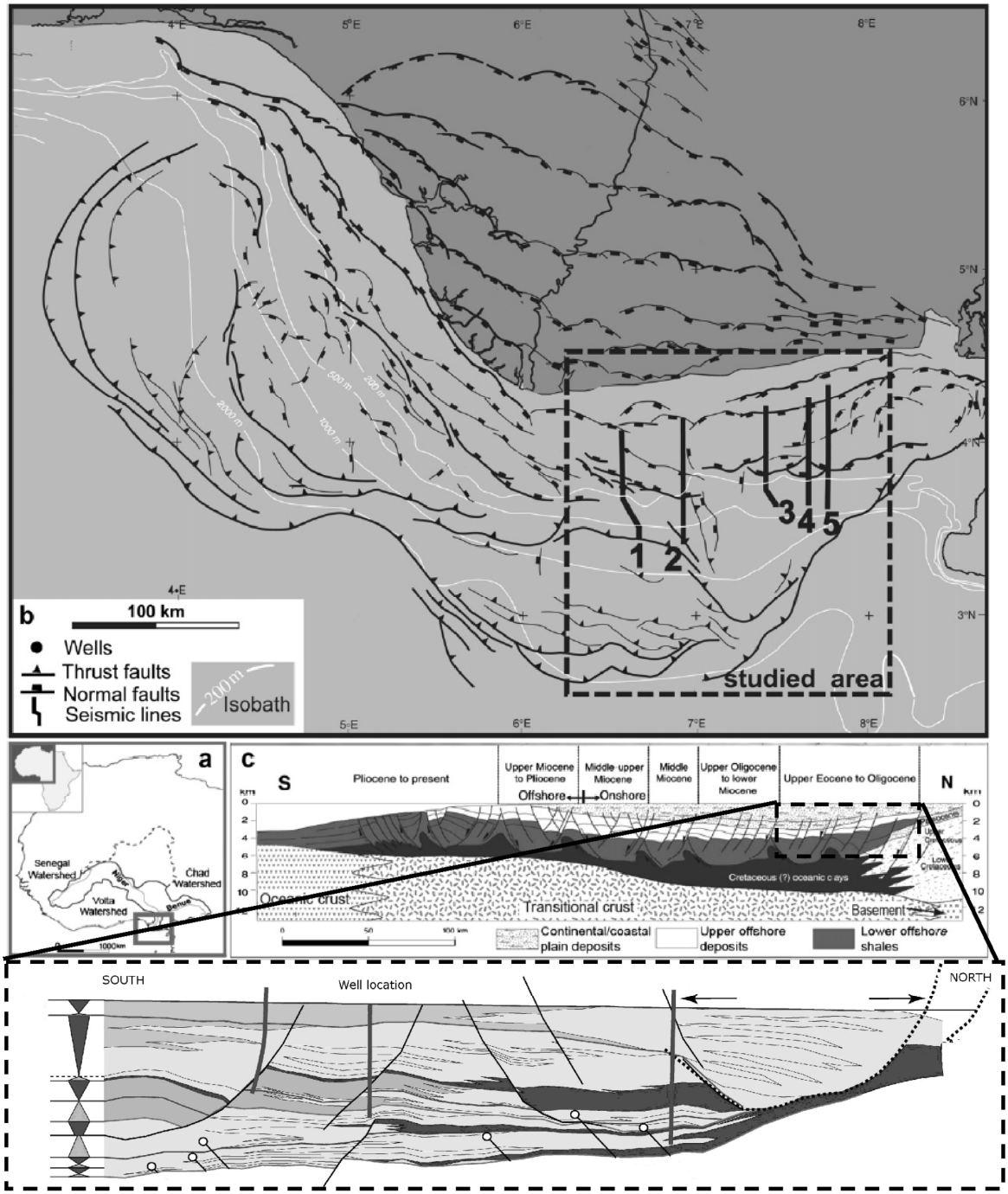


Figure 65:(a) location of the Niger Delta (b) structural map (c) synthetic cross section of the Niger Delta, from Jermannaud et al (2010) (d) Well location

The geological history of the delta, its structure and stratigraphy have been controlled by the interplay between rates of sedimentation and subsidence. The Niger Delta is a prograding sequence of clastic sediments developed into a series of off-lap cycles (Jermannaud *et al.*, 2010). Three main sedimentary environments can be identified: 1) organic-rich clay and poorly sorted sand 2) well-sorted sand 3) alternation of clay and well sorted sand, from 50% clay/50% sand to 100% clay. The total thickness of these sequences since the early Miocene is estimated up to 12 km in the centre of the basin. The geometry of the sedimentary environments and the depositional profiles which can be found in the delta are beyond the scope of the present paper. The reader can consult for example Doust et Omatsola (1989) for the global outlines of the geology of the Delta, and Jermannaud *et al.* (2010) for a more detailed presentation of the stratigraphy of the sedimentary units, and a discussion of the factors controlling the stratigraphic architecture of the delta.

The pressure regime in the Niger Delta can be subdivided into two domains: the first domain is hydrostatic and a deeper second domain is overpressured, characterized by shale undercompaction. In the area studied here, the pore pressure build-up occurred in the deep series (Tortonian Age), mainly under the effect of rapid subsidence from early Tortonian to early Pliocene. Successive depocenters have been affected by gravity-driven deformations on regional detachments associated with over-pressured shales. This formed an upslope extensional domain of growth faults, either synthetic or antithetic of the general displacement (e.g. Doust et Omatsola (1989)) which can be seen on Figure 65 d. However no explicit control of the fault on the pressure regime can be drawn. From middle Pliocene to the present day, the sedimentation rate decreased rapidly corresponding to a global progradation of the delta (Figure 65.d). Nevertheless, high pressures are still observed in the deep reservoirs today. Two assumptions can be put forward: (1) the overpressure due to undercompaction before early Pliocene have not yet return to equilibrium (hydrostatic regime) because of very efficient seals corresponding to thick shale deposits of Tortonian age, (2) other sources of overpressure are still active. This last assumption is strengthened by the observation of pressure values up to lithostatic pressure for several wells (Figure 69).

It is well known that HC column can increase the pressure in the reservoir due to the contrast of density between HC fluids and water, in the present paper, pressure values corrected for HC effect. The Niger delta forms an exceptional petroleum system, and it is quite obvious that HC generation participates to the present day pressures. But basin modelling simulations integrating HC generation will not be presented. The aquathermal pressuring effect can be ruled out, because the studied area does not present anomalous high temperatures, and the delta is relatively cold since the higher encountered reservoir temperatures are about 120℃. The aim of the presen t paper is to determine if the smectite

dehydration of Tortonian shale can participate actively to the pressure regime in the eastern part of the delta.

5.2. Overpressure estimation

The studied well is located at the east of the presented area (Figure 65 b.). Two deep shale layers can be observed at present day separated with a sandstone layer. Mineralogical analyses are identical and the hypothesis that the sediments come from the same source is generally admitted. Therefore, basin modelling calculations are done considering only one type of shale.

Well profile pressure observations are showed in Figure 69. It can be seen that a first deviation to hydrostatic stress is observed at around 3000 m burial depth, this overpressure is about 15 MPa, and a second deviation is observed at around 4000 m burial depth, the overpressure is about 40 MPa. To assess the overpressure, basin modelling calculations are done taking into account the disequilibrium of compaction, i.e. the difference between the fluid expulsion velocity and the sedimentary rate. The permeability law of the shale deposit controls the magnitude of the overpressure for a given sedimentary rate. In agreement with mineralogical and sedimentary observations, the same permeability law is defined for both shale units It appears that either upper shale pressure is adjusted and lower shale pressure is underestimated, or lower shale pressure is adjusted and upper shale pressure is overestimated. To fit the second overpressure step with only undercompation mechanism the shale must have very low permeability at shallow depth. In other words, the system must be closed very early from a hydrological point of view, consequently the overpressure, close to lithostatic stress value, must be acquired very early and be preserved over all the geological history. This assumption does not seem realistic. The first step of overpressure may be explained by undercompaction and the second step needs an additional source of overpressure to be explained, for instance, water released from smectite dehydration.

To fit the present day overpressure in the shallow part of the well, we use a Kozeny-Carman relation for permeability with 3.10^8 m^2/m^3 as specific surface. The difference between the overpressure estimated with only undercompaction and observed data at 4000 m burial depth is about 25 MPa.

The cell of the second shale unit studied here is buried at about 4000 m depth at present day. To assess and discuss the contribution of smectite dehydration, four cases are presented in order to understand the sensitivity of two parameters: the temperature and the chemical composition of the shale. The temperature influence was studied varying the geothermal gradient : 30℃/km and 35℃/km, which ar e representative of the studied area.

The chemical composition was studied with two mineralogical assemblages for the shale typical of this kind of geological environment: (1) a simple chemical system constituted of 30wt% of kaolinite, 30wt% of Na-smectite, 10wt% of quartz and less than 5wt% of albite, with only Si-Al-Mg-Na as cations ; (2) a more realistic chemical system constituted of 40wt% of kaolinite, 20wt% of Na-smectite, 20wt% of Ca-smectite, 10wt% of quartz, 5wt% of albite and less than 3wt% of calcite, microcline and dolomite, with Si-Al-Mg-Na-Ca-K as cations. The second case presents two smectites with two different chemical compositions.

Thermodynamic calculations determine the stable mineralogy at each step of the cell history (Figure 66). It indicates that regardless of the geothermal gradient, Na-smectite dehydration takes place between 95 and 112℃ and Ca-smectite de hydration between 122 and 128℃. In these conditions only the first transition 3W → 2W for both smectites is observed. For the Si-Al-Mg-Na-Ca-K system that contains two smectites, this transition is observe twice: one for each smectite.

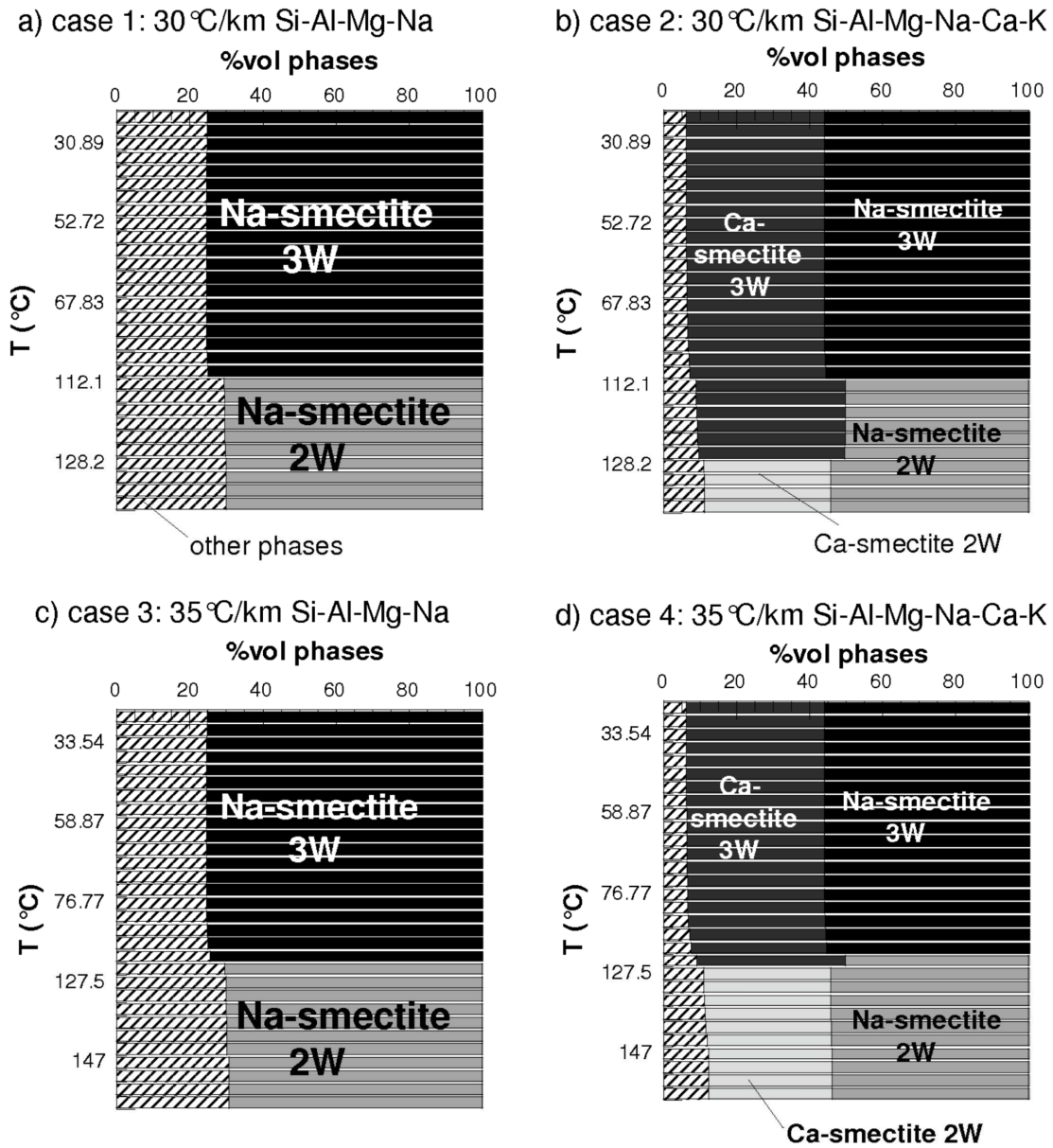


Figure 66: Mineralogy during burial history a) case 1: 30°C/km, simple chemical system, b) case 2: 30°C/km, more realistic chemical system, c) case 3: 35°C°/km, simple chemical system, d) case 4: 35°C/km, more realistic chemical system

The thermodynamic calculations lead to the volumes data showed in Figure 67. The volume balance shows that the volume of water released from smectite dehydration (ΔV_d) is higher than the decrease of mineral volume due to the transition 3W → 2W (ΔV_{sol}). According to Eq. 30, $\Delta V_{ds} > 0$, overpressure increases in comparison with the calculations obtained by basin modelling which only takes into account undercompaction (Eq. 31).

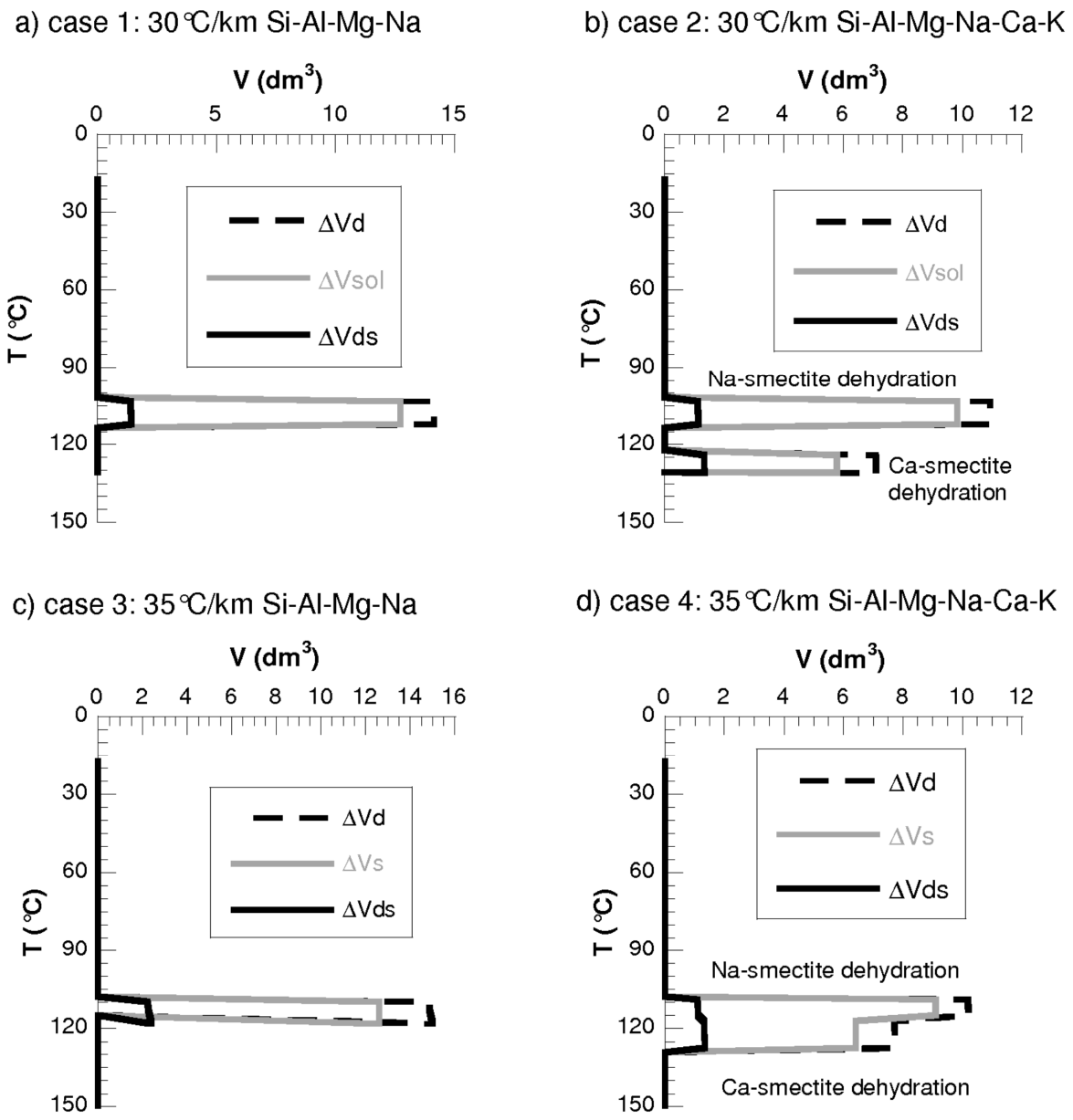


Figure 67: Mineral and water volumes variations due to smectite dehydration for an initial deposit of 1m^3 of sediments a) case 1: 30°C/km, simple chemical system, the porosity at the dehydration temperature is Φ_{Na} = 21% so that represents $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 for 1m^3 of sediments, b) case 2: 30°C/km, more realistic chemical system, Φ_{Na} = 21% $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 and Φ_{Ca} = 17% $V_{\Phi Ca}$ = 170 dm^3, c) case 3: 35°C°/km, simple chemical system, Φ_{Na} = 21% $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 d) case 4: 35°C/km, more realistic chemical system Φ_{Na} = 21% $V_{\Phi Na}$ = 210 dm^3 and Φ_{Ca} = 20.5% $V_{\Phi Ca}$ = 205 dm^3.

Figure 68 shows the pressure along a T-P path for the studied cell. The pressure calculations (P_{ds}) leads to higher values than the pressure calculated with basin modelling (P_{Temis}) with only undercompaction (Figure 7), close to the lithostatic gradient (P_L) at present day. A jump of pressure is observed for each dehydration step. The contribution to overpressure of

smectite dehydration is about 40% of the total overpressure for the case 1 and 3, corresponding to the simple chemical system with two different geothermal gradients. For the cases 2 and 4 with two dehydration steps we observe a second step of pressure that is related to the release of water from the second smectite dehydration (Ca-smectite).

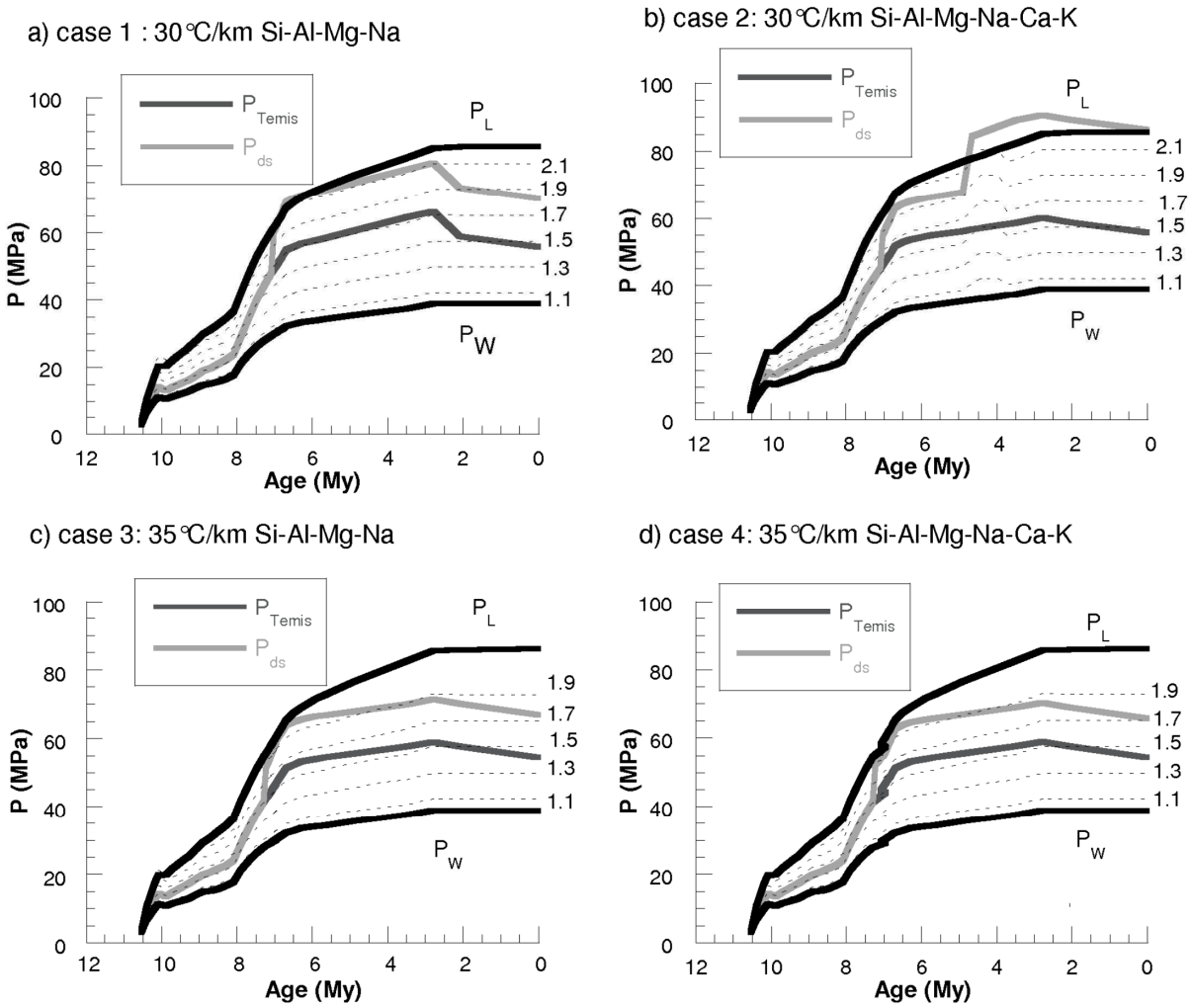


Figure 68: Pressure profile of the cell during burial history P_W = hydrostatic gradient and P_L = lithostatic gradient a) case 1: 30°C/km, simple chemical system, b) case 2: 30°C/km, more realistic chemical system, c) case 3: 35°C°/km, simple chemical system, d) case 4: 35°C/km, more realistic chemical system

Figure 69 shows the profile pressure of the well at present day. Well pressure profile from Temis calculations (P_{Temis}) is lower than the observed data (P_{well}) of about 20 and 15 MPa respectively for the cases with a geothermal gradient equal to 30°C/km and 35°C/km at present day. The present day overpressure calculated with the contribution of smectite dehydration for the considered cell (P_{ds}) is closer to observed data than the previous estimations for the coldest geothermal gradient. Results for the case 2 show an overpressure higher than the lithostatic gradient, that normally leads to rock fracturing.

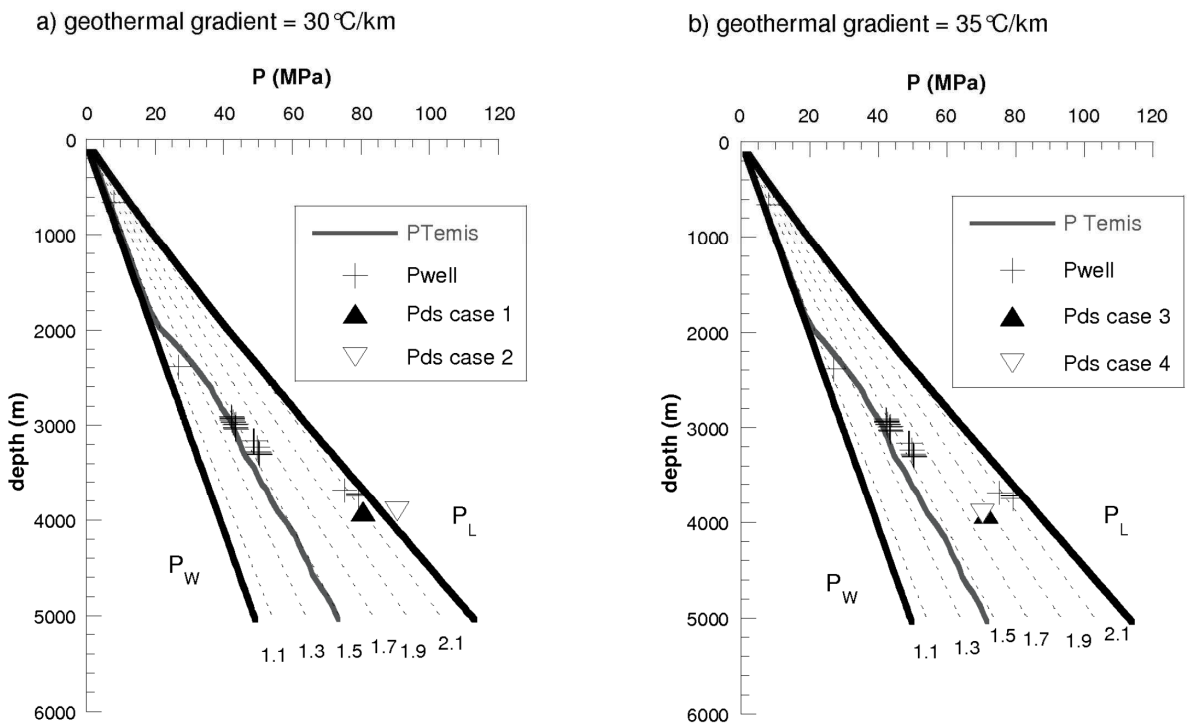


Figure 69: Pressure profile of the well for the two different geothermal gradients

6. Discussion

The calculations show that smectite dehydration can lead to a significant contribution to overpressure in the case of active deltaic environments. In cases where there are a fast sedimentary rate and thick shale layers with low permeability, the quantity of released water by dehydration seems enough to generate a significant overpressure. The main factor that controls the dehydration reaction is temperature. The nature of the interlayer cation in the smectite influences dehydration temperatures: Ca-smectites dehydrates at higher temperatures. For the considered temperature conditions, only the 3W-to-2W reaction has been observed for both Na- and Ca-smectites. It takes place respectively at around 100-110℃ and at around 120-125℃. For higher temperatu res, either in a deeper system or for a higher geothermal gradient, other dehydration steps are expected. The 2W-to1W dehydration step for Na- and Ca-smectites takes place at around 180℃ and 280℃ respectively. The 1W-to-0W dehydration step is expected to occur at around 230℃ and 300℃ respectively. The temperature range of dehydr ation is more sensitive to the chemistry for the 2W-to-1W and 1W-to-0W steps. Until 300℃, d ehydration occurs about every 50℃ (around 1500 m, in the case of a geothermal gradient of 30℃/km). Smectite dehydration as a water source is an active process over the entire sedimentary pile. At the exception of the 2W-to-1W Na-smectite transition which is expected to occur at 180℃, the other steps are

beyond the classical temperature range of basin studies. However, basins can present older sedimentary units, deeper than the economic target, where the next dehydration steps can occur, and participate to the water budget. The permeability and porosity relationship usually employed in basin modelling cannot be easily extrapolated to these deeper and hotter conditions, but the two parameters are expected to decrease. The dehydration might therefore generate high overpressure in the deeper sedimentary layers. The main growth faults affecting the delta may take root in a low effective stress zone as well as décollement zones for compressive environments. Both phenomena may be related to smectite dehydration.

The permeability of the sediments is the main factor controlling the generation of overpressure for a given sedimentary rate. It can be put in evidence comparing the results of the real case with the two different geothermal gradients: the higher it is, the shallower the dehydration takes place, so when the sediments are less compacted. This is in agreement with the results showed earlier: with a higher geothermal gradient, the final overpressure is lower and the overpressure due to water released from Ca-smectite is higher because it takes place at greater depth than for Na-smectites, so when the permeability is lower.

The hypothesis made in this study is that despite the solid volume decrease due to dehydration, the permeability remains constant. When smectite dehydrates, the solid volume decreases and the water volume increases. The effective water volume released from smectite dehydration is about 15 to 20 times lower than the porous volume present in the sediments (Figure 67). In the case of geological environments with known undercompaction, like in the Niger Delta, released water cannot easily escape from impervious sedimentary layer. The system can be considered as closed. In that case, the permeability of the unit is not expected to be modified. However, in the case of geological environments where the water pressure regime is close to hydrostatic, the released water escapes from the shale. According to Figure 67, the mineral volume decreases and the sediment is expected to shrink, i.e. fast and strongly compacted. The shrinked sediment could become an efficient seal.

The release of water from smectite dehydration could also lead to a decrease of salinity of porous water since the released water is fresh. Hanor (1994) has observed that the top of the overpressure in deep shale layers in the Gulf Coast is associated with a strong decrease of water salinity (Figure 3 in Hanor (1994)). This author suggested that this dilution can be explained by the illitization of smectites. Illitization is a chemical reaction that transforms smectite into illite. Among other phenomena, this reaction leads to a release of fresh water as well as dehydration of water initially located in the interlayer space of smectitic layers.

Moreover, Vrolijk *et al.* (1991) show a dilution of pore water in the northern Barbados accretionary prism which can be related to illitization too.
Unfortunately no salinity information is available for the case study so smectite dehydration cannot be corroborated with any change of salinity of pore water.
Most of the results obtained from the presented calculations show overpressure close to the lithostatic gradient at present day and this is in agreement with observations in real wells. These systems seem to be close to fracturing. Moreover, the results do not take into account the contribution of hydrocarbon generation or migration, which should probably increase even more the estimated overpressure. In this case, the compaction law of the shale layer could probably be adjusted accounting for the contribution of hydrocarbon generation.

7. Conclusions

The aim of this study was to estimate the contribution of smectite dehydration under burial conditions on the generation of overpressure in compacting sedimentary basins. Smectite dehydration is a reaction occuring rapidly at thermodynamic equilibrium and a thermodynamic model has been proposed by Vidal and Dubacq (2009). Thermodynamic volume parameters were added to the model to allow a better consideration of volume variation for a wider chemical range. The methodology used combines thermodynamic data with geological information provided by basin modelling integrating thermal, mechanical and hydrodynamic coupling. At each pressure and temperature step, corresponding to the burial history, the most thermodynamically stable assemblage are determined by calculation (i.e. for our purpose: to determine smectite hydration state) and the volume balance of the reaction is assessed.
This methodology has been applied to a real case, from Niger Delta, where high sedimentary rate and thick shale layers can be found. At present day, the system presents high overpressures. Two parameters have been studied: temperature and chemical composition of the shales. The calculations lead to the generation of overpressure in the four cases, between 15 to 20 MPa at present day and representing almost 40% of the observed overpressure in the well. Comparing the obtained results with the real case to those for the synthetic case, where the sedimentary rate was lower and the porosity and permeability higher, a conclusion is that the contribution of smectite dehydration to overpressure is significant in specific geological environment, where undercompaction exists.

This work could be completed with a richer thermodynamic model, taking into account the behaviour of iron-bearing smectites, which are very commonly found in sedimentary environment. Moreover, smectitic layers can be also found in interstratified structures with

illite, the non swelling clay. Estimating the contribution of volume variation of the swelling part of interstratified illite/smectite may allow a better consideration of the real mineralogy observed in sedimentary basins. Studying the variations of permeability as a function of smectite dehydration and its potential influences on the fluid circulation in the basin would also be of interest.

Acknowledgments

This paper, including also a PhD thesis supported by Total S.A., derives from a collaborative project between Total S.A. and IFPEN, on the study of Deep Buried Reservoirs. The field data were provided by Total S.A. The authors acknowledge especially Pierre Boulin for the permeability measurements, Michel Chardin for his help during experimental work and François Roure and Etienne Brosse for their constructive and helpful remarks.

References

Audet, M.D., 1995, Mathematical modelling of gravitational compaction and clay dehydration in thick sediment layers, Geophys. J. Int., 122, 283-298

Berman, R.G., 1988, Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2, Journal of Petrology, 29, 445-522

Burst J.F., 1969, Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration, AAPG Bulletin, 53 (1), 73-93

Colton-Bratley V.A.C., 1987, Role of pressure in smectite dehydration – effect on geopressure and smectite-to-illite transition, AAPG Bulletin., 71, 1414-1427

De Capitani C, Brown T.H., 1987, The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 2639-2652

De Capitani C., Petrakakis K., 2010, The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software, American Mineralogist, 95, 1006-1016

Doust H., Omatsola E., 1989, Niger Delta. In: Edwards J.D., Santogrossi P.A. (Eds.), Divergent/passive Margins. American Association of Petroleum Geologists Memoir 48, 201-238

Dubacq B., Vidal O., De Andrade V., 2010, Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates, Contribution to mineralogy and petrology, 159, 159-174

Foster,M.D. (1953). Geochemical studies of clay minerals: II-Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. American Mineralogist, 38, 994-1006.

Foster,M.D. (1954). The relation between composition and swelling in clays. Clays and Clay Minerals, 3, 205-220.

Harward,M.E. and Brindley,G.W. (1965). Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. Clays and Clay Minerals, 13, 209-222.

Hawkins R.K., Egelstaff P.A., 1980, Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments, Clays and Clay Minerals, 28, 19-28

Jermannaud P., Rouby D., Robin C., Nalpas T., Guillocheau F., Raillard S., 2010, Plio-Pleistocene sequence stratigraphic architecture of the eastern Niger Delta: A record of eustasy and aridification of Africa, Marine and Petroleum Geology, 27, 810-821

Mäder U.K., Berman R.G., 1992, Amphibole thermobarometry: a thermodynamic approach. Current Research part E Geological Survey of Canada, 393-400

Mello U.T., G. D. Karner, R. N. Anderson, 1994, A physical explanation for the positioning of the depth to the top of overpressure in shale-dominated sequences in the Gulf Coast Basin, United States, Journal of Geophysical Research, 99, B2, 2775-2789

Osborne M.J., Swarbrick R. E., 1997, Mechanisms for generating overpressure in sedimentary basins: a reevaluation, AAPG Bulletin, 81, 1023-1041

Osborne M.J., Swarbrick R.E., 1999, Diagenesis in North Sea HPHT clastic reservoirs – consequences for porosity and overpressure prediction, Marine and Petroleum Geology, 16, 337-353

Parra T., Vidal O., Agard P., 2002, A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K-white micas using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages, Contribution to mineralogy and petrology, 143, 706-732

Powers M. C., 1967, Fluid release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration, AAPG Bulletin, 51, 1240-1253

Ransom B., Helgeson H.C., 1994a, A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite, American Journal of Science, 294, 449-484

Ransom B., Helgeson H.C., 1994b, Estimation of the standard molal heat capacities, entropies, and volumes of 2:1 clay minerals, Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 4537-4547

Ransom B., Helgeson H.C., 1995, A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: dehydration of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins, American Journal of Science, 295, 245-281

Rietveld, H., 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal of Applied Crystallography, 2, 65-71

Schneider F., Wolf S., Faille I, Pot D., 2000, A 3D-basin model for hydrocarbon potential evaluation: application to Congo offshore, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 55, 1, 3-13

Thomeer J.H.M.A., Bottema J.A., 1961, Increasing occurrence of abnormally high reservoir pressures in boreholes, and drilling problems resulting therefrom, AAPG Bulletin, 45, 1721-1730

Vidal O., Dubacq B., 2009, Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H_2O activity, Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 6544-6564

Vrolijk P., Fisher A., Gieskes J., 1991, Geochemical and geothermal evidence for fluid migration in the Barbados accretionary prism (ODP Leg 110), Geophysical Research Letters, 18, 5, 947-950.

Wangen M., 2001, A quantitative comparison of some mechanisms generating overpressure in sedimentary basins, Tectonophysics, 334, 211-234

Yang, Xin-She, 2000, Modeling Mineral Reactions in Compacting Sedimentary Basins, Geophysical Research Letters, 27 (9), 1307-1310

Yardley G.S., Swarbrick R.E., Lateral transfer: a source of additional overpressure? Marine and Petroleum Geology, 17, 523-538

Conclusion

Le but de cette étude était d'estimer la contribution de la déshydratation des smectites en conditions d'enfouissement sur la génération de surpressions dans les bassins sédimentaires. La méthodologie utilisée est la combinaison de résultats de thermodynamique issues du modèle de Vidal et Dubacq (2009) complété par les résultats de paramètres de Margules de volumes déterminés dans la première partie de cette thèse, avec des informations issues de la modélisation de bassin telles que des données thermiques, mécaniques et de couplage hydrodynamique. A chaque étape d'enfouissement d'une cellule, donc pour chaque couple température-pression, nous sommes capables de déterminer l'assemblage stable thermodynamiquement, c'est-à-dire l'état d'hydratation de la smectite, et d'effectuer le bilan volumique de la réaction.

Cette méthodologie a été appliquée à un cas du delta du Niger, où l'on rencontre de forts taux de sédimentation et d'épaisses couches argileuses, associées à de fortes surpressions aujourd'hui. Les deux paramètres étudiés ici sont la température, via le gradient géothermique, et la composition chimique de la couche argileuse. Les résultats obtenus mènent à la génération de surpressions, entre 15 et 20 MPa, dans les 4 cas présentés. Cette surpression représente environ 40% de la surpression totale observée dans le puits à l'actuel.

Le facteur principal contrôlant la surpression à un taux de sédimentation donné est la perméabilité. Pour un même volume d'eau libéré, la surpression générée est plus importante pour de faibles perméabilités. C'est pourquoi, les Ca-smectites entraînent de plus fortes surpressions que les Na-smectites : elles se déshydratent à plus haute température donc plus profondément, quand les sédiments sont plus compactés, avec une perméabilité plus faible. L'hypothèse faite dans l'étude est que la perméabilité du milieu n'est pas modifiée par la déshydratation des smectites. Quand la perméabilité est déjà très faible, comme dans le cas du delta du Niger, l'eau libérée aura du mal à s'évacuer et donc on s'attend à des modifications très faibles voire nulles de la perméabilité. Dans des cas où la perméabilité avant la réaction est plus élevée, lorsque le volume solide diminue à cause de la déshydratation, on peut s'attendre à observer une compaction très rapide et très forte des sédiments, entraînant une chute de la perméabilité et transformant la couche en couverture efficace. L'étude de la variation de perméabilité au cours de la réaction pourrait donc aider à prédire ce type de phénomène, ainsi que l'influence sur la circulation des fluides.

Un macro-marqueur de la réaction de déshydratation des smectites est la baisse de la salinité, puisque l'eau libérée est douce. En effet, il a déjà été observé que les dilutions de salinité sont reliées à des zones de surpressions. La déshydratation des smectites est un des facteurs principaux expliquant la baisse de salinité associée à l'augmentation de la

pression. Il serait donc intéressant d'étudier la variation de salinité dans le puits, malheureusement nous ne disposions pas des données de concentration en sel.

Afin de compléter notre approche, il serait intéressant de prendre en compte l'inflence de la génération et de la migration des hydrocarbures, qui sont susceptibles d'augmenter encore plus la surpression. De plus, le modèle thermodynamique pourrait également être complété en ajoutant les paramètres pour des smectites contenant du fer, comme c'est le cas souvent dans la nature.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Les compagnies pétrolières sont amenées à s'aventurer dans des zones de plus en plus difficiles d'accès, en raison de l'augmentation de la demande énergétique. Parmi ces zones on retrouve les réservoirs profondément enfouis. Ils sont localisés à des profondeurs de l'ordre de 5000 m et peuvent présenter des régimes de pression anormaux. Les surpressions observées dans les puits sont classiquement expliquées par les mécanismes suivants : la compaction mécanique, la pression hydrothermale, la génération d'hydrocarbures, la cimentation de l'espace poreux et la libération d'eau par réaction minérale, mais il est difficile de quantifier la contribution de chacun de ces phénomènes. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au dernier mécanisme présenté et en particulier à la réaction de déshydratation des smectites. Elles ont la particularité de générer d'importantes quantités d'eau à des températures régulièrement rencontrées et rendent généralement peu perméables les roches à ces profondeurs, entravant ainsi une libre migration du fluide expulsé.

Les objectifs de cette thèse étaient les suivants :

- Dans un volet expérimental :
  - Acquérir des données de volumes molaires pour des smectites dans une large gamme de compositions chimiques représentatives de ce que l'on retrouve dans la nature, et pour différents états d'hydratation.
  - Estimer la quantité d'eau interfoliaire libérée lors de la déshydratation.
  - Établir les paramètres d'un modèle thermodynamique de solution solide afin de décrire les variations de volumes molaires en fonction de la chimie pour chaque état d'hydratation.
- Dans un volet de modélisation : estimer la contribution de la déshydratation des smectites dans la génération des surpressions dans les bassins sédimentaires.

La méthodologie suivie au cours de ce travail a été tout d'abord de synthétiser des smectites dioctaédriques pures avec des compositions chimiques variées, en restant dans les systèmes SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-H_2O et SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-H_2O. Les synthèses ont été effectuées en conditions hydrothermales (350°C, 2000 bar, avec une solution de NaOH à pH 9 pendant 20 jours, puis échangées au Ca^{2+} pour les Ca-smectites ou illitisées à 450°C, 1000 bar, avec des grains de KCl pendant 3 jours, pour les K-illites) à partir de gels stœchiométriques, issus de la méthode sol-gel (Hamilton et Henderson (1968)). Les

minéraux synthétisés ont des compositions chimiques encadrées par trois pôles purs : la pyrophylite, la paragonite et la céladonite, tenant ainsi compte des trois substitutions cationiques les plus rencontrées : pyrophyllitique (P), illitique (I) et Tschermak (Tk). Les conditions de synthèses sont décrites en détail dans le Chapitre 2.

Les smectites synthétiques sont ensuite caractérisées d'une part par microscopie électronique à balayage munie d'un spectromètre à dispersion d'énergie (MEB-EDS) pour obtenir leur formule structurale et d'autre part par diffraction de rayons X (DRX) pour déterminer leurs paramètres de maille. Les mailles sont affinées par la méthode de Rietveld (Rietveld (1969)), pour un système cristallin monoclinique (C2/m), à partir des modèles établis par Beermann et Brockamp (2005) et Drits *et al.* (2010), précisés dans le Chapitre 2.

Nous avons choisi de décrire les variations de volumes molaires en fonction de la composition chimique avec un modèle de solution solide non idéale asymétrique, c'est-à-dire tenant compte des interactions entre les cations et considérant que la substitution d'un cation 1 par un cation 2 n'est pas équivalente à celle du cation 2 par le cation 1. Les paramètres de Margules, ou paramètres d'excès, sont donc déterminés par régression multilinéaire des valeurs expérimentales de volumes molaires. Ces nouvelles données permettent d'enrichir une base de données thermodynamiques issues des travaux de Parra *et al.* (2002) ; Dubacq *et al.* (2010) ; Dubacq *et al.* (2011). Les modèles et la méthode sont décrits dans le Chapitre 3. L'ensemble des résultats expérimentaux sont détaillés dans le Chapitre 4.

Les volumes molaires des smectites et des illites sont comparables à ceux trouvés dans la littérature. Cependant, la complexité des diffractogrammes de rayons X de ces minéraux et la difficulté d'effectuer un affinement de maille par la méthode de Rietveld à partir de ceux-ci, amènent à se poser la question de la précision et de l'incertitude sur les volumes obtenus. Le facteur ayant la plus forte influence sur les variations de volumes molaires est l'hydratation (environ 50vol% entre 3W et 0W et 35vol% entre 2W et 0W) mais la composition chimique a également un impact : environ 5vol% le long des substitutions P, I et Tk et un écart de 11vol% en moyenne entre une Na- et une Ca-smectites de mêmes charges. Les volumes molaires de minéraux déshydratés sont donc dans l'ordre décroissant suivant : Ca-smectites > K-illites > Na-smectites et pour les états hydratés des smectites : Ca-smectites > Na-smectites. Les échanges cationiques qui peuvent être induits par la présence de sels dans les eaux dans la nature peuvent donc avoir des conséquences sur les bilans volumiques des solides. Ces variations de compositions chimiques au cours de l'enfouissement jouent également sur les températures de déshydratation puisque les Ca-smectites se déshydratent à plus haute température que les Na-smectites.

Afin d'estimer la quantité d'eau interfoliaire dans les smectites, nous avons choisi de combiner des résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) et de mesure de surface

spécifique par adsorption d'azote (méthode BET), pour une même smectite avec différentes granulométries. En effet, pour discriminer l'eau adsorbée en surface des particules des smectites avec l'eau interfoliaire nous avons extrapolé les résultats de pertes de masse liées à la déshydratation pour une hypothétique smectite ayant une surface spécifique nulle, c'est-à-dire pour laquelle la perte de masse ne serait liée qu'à la déshydratation de l'espace interfoliaire. Malheureusement, cette méthode s'avère très lourde et a mené à un résultat assorti d'une très forte incertitude. Cependant, la valeur de quantité d'eau interfoliaire pour une Na-smectite à 2W est en accord avec les données de la littérature. Cette technique peut donc, une fois calibrée plus finement, devenir intéressante.

En combinant les données thermodynamiques avec des résultats issus de la modélisation de bassin (historiques de température, de pression, de porosité...), nous avons pu estimer la surpression générée par la déshydratation des smectites. Les résultats sont présentés dans le Chapitre 6. Dans le cas étudié, situé dans le delta du Niger, présentant de fortes surpressions à l'actuel, on rencontre des taux de sédimentation élevés et d'épaisses couches argileuses. Ces surpressions ne peuvent pas être expliquées uniquement par un déséquilibre de compaction. La contribution de la déshydratation des smectites estimée par notre méthode est de l'ordre de 40% de la surpression totale observée dans le puits. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de la part de la surpression qui n'est pas expliquée par la sous-compaction. La principale hypothèse faite est de considérer que la perméabilité de la roche ne varie pas lors de la réaction. Or la perméabilité est le facteur principal contrôlant la surpression à un taux de sédimentation donné. Dans le cas étudié, la perméabilité est très faible et on s'attend à ce qu'elle varie peu. La déshydratation des smectites peut être suivie également en constatant une brutale chute de la salinité de l'eau, puisque l'eau relâchée est douce.

Les objectifs atteints au cours de ce travail sont :

- Synthétiser des smectites et des illites dans une large gamme de compositions chimiques dans le domaine dioctaédrique alumino-magnésien avec les cations interfoliaires suivants : Na^+, Ca^{2+} ou K^+, le long de trois substitutions cationiques courantes : pyrophyllitique, illitique et Tschermak.
- Calculer les volumes molaires des échantillons par la méthode de Rietveld à partir de DRX et les placer dans un diagramme V = f(x) où x est la composition chimique, déterminée par MEB-EDS.
- Établir des modèles thermodynamiques non idéaux asymétriques pour chaque série d'échantillons à différents états d'hydratation et calculer les paramètres d'excès.

- Mettre au point une méthodologie permettant d'utiliser les données thermodynamiques précédemment déterminées pour compléter un modèle préexistant (Vidal et Dubacq (2009)) et de les coupler avec des résultats de modélisation de bassin afin d'estimer la contribution de la déshydratation des smectites sur la génération de surpressions dans les bassins sédimentaires.

La méthodologie suivie et les objectifs sont résumés dans la Figure 70.

Les perspectives ouvertes par cette thèse sont les suivantes.

- Tout d'abord en ce qui concerne le travail expérimental de détermination des volumes molaires:
  - Élargir la gamme de compositions chimiques des smectites étudiées notamment en tenant en compte des échantillons contenant du fer comme c'est le cas dans la plupart des smectites naturelles. De plus, deux autres substitutions cationiques pourraient être étudiées : la substitution di-trioctaédrique et la substitution de Na^{+} par Ca^{2+} en site interfoliaire. On pourrait également étudier des smectites ayant d'autres cations interfoliaires, comme le Mg^{2+}, que l'on rencontre couramment. Ceci permettrait de représenter au mieux la diversité de la chimie des smectites naturelles.
  - Affiner la méthode de calcul des volumes molaires, en couplant par exemple des données issues de la méthode de Rietveld et de la méthode inverse pour obtenir des valeurs de volumes plus fiables et plus précises.
  - Obtenir des valeurs expérimentales de volumes molaires pour les états d'hydratation que nous avons dû calculer : trouver les conditions expérimentales à mettre en œuvre pour obtenir des Na- et Ca-smectites à 1W.

- Ensuite, à propos de la quantification de l'eau interfoliaire :
  - Mieux calibrer la méthode développée au cours de cette thèse, à l'aide d'autres minéraux semblables mais moins complexes, comme la pyrophyllite. Travailler sur une plus large gamme de granulométries pourrait également aider à la meilleure calibration du modèle, par exemple en analysant des échantillons sous forme de roche et non de poudre, pour se placer dans un domaine de surfaces spécifiques plus faibles.

- Enfin, sur l'estimation des surpressions liées à la déshydratation des smectites:
  - Coupler les résultats de pressions liées à la déshydratation des smectites avec des données de génération et de migration d'hydrocarbures, afin de prendre en compte tous les principaux facteurs susceptibles d'augmenter les surpressions.
  - Étudier les variations de salinité dans le bassin, qui sont des marqueurs macroscopiques de la déshydratation des smectites, dont est l'objet une autre thèse au sein de notre laboratoire (Felipe Gonzalez Penagos).
  - Estimer les variations de perméabilité au cours de la réaction, afin notamment de prédire l'impact de la déshydratation dans un environnement où elle est initialement plus élevée que dans le cas étudié.

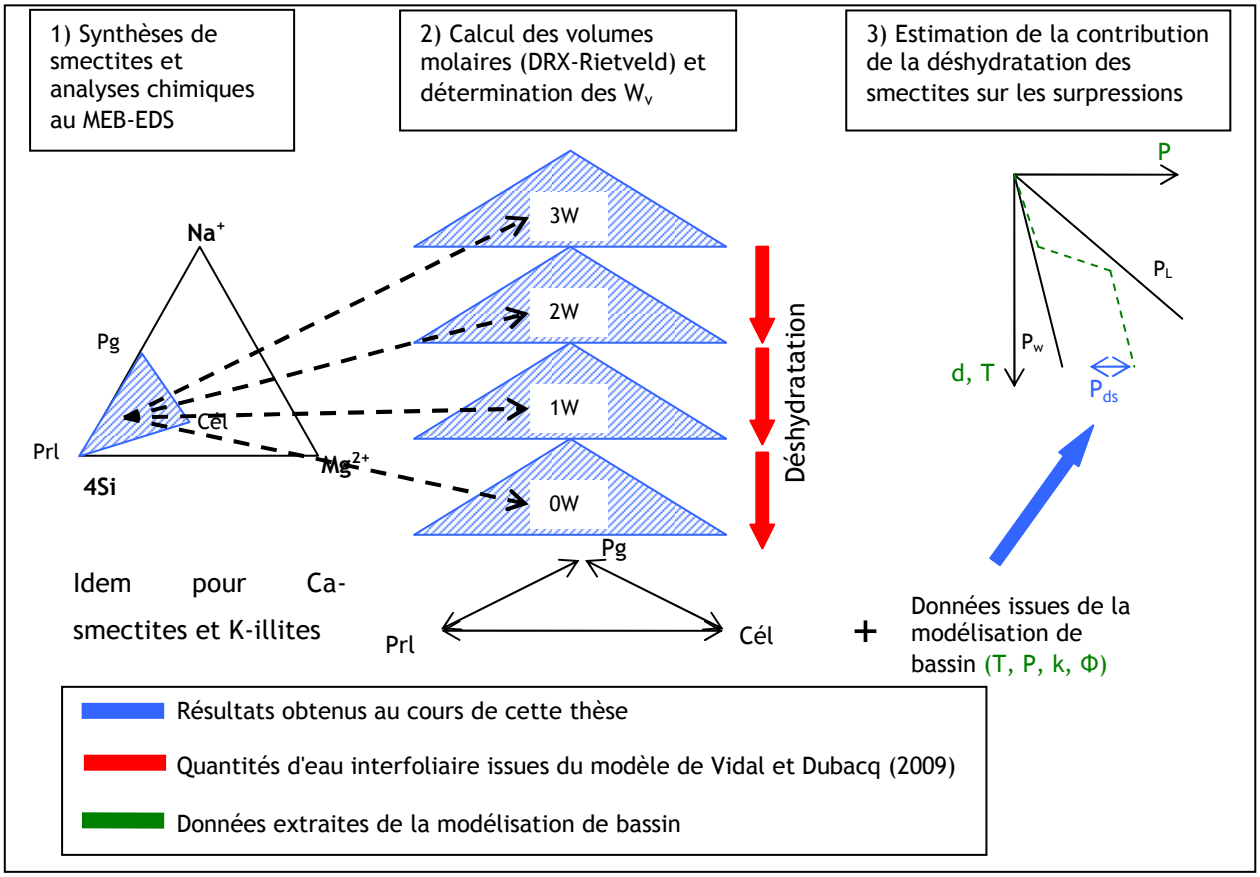


Figure 70 : Schéma récapitulatif : en bleu, données acquises au cours de cette thèse ; en rouge, données issues du modèle de Vidal et Dubacq (2009) ; en vert, données issues de la modélisation de bassin. Prl = pyrophyllite, Pg = paragonite, Cél = céladonite ; nW (avec n = 0, 1, 2 ou 3) désignent les états d'hydratation ; W_v = paramètres de Margules de volumes ; P_w = gradient hydrostatique, P_L = gradient lithostatique, P_{ds} = part de la surpression attribuée à la déshydratation des smectites

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Anderson,R.L., Ratcliffe,I., Greenwell,H.C., Williams,P.A., Cliffe,S., and Coveney,P.V. (2010). Clay swelling - A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, **98**, pp. 201-216.

Audet,D.M. (1995). Mathematical modelling of gravitational compaction and clay dehydration in thick sediment layers. *Geophysical Journal International*, **122**, pp. 283-298.

Bailey,S.W. (1980). Summary of recommendations of AIPED Nomenclature Commitee. *Clays and Clay Minerals*, **28**, pp. 73-78.

Bailey,S.W., Brindley,G.W., Fanning,D.S., Kodama,H., and Martin,R.T. (1984). Comment: Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Commitee for 1982 and 1983. *Clays and Clay Minerals*, **32**, pp. 239-240.

Bailey,S.W., Brindley,G.W., Johns,W.D., Martin,R.T., and Ross,M. (1971). Clay Mineral Society report of nomenclature commitee 1969-1970. *Clays and Clay Minerals*, **19**, pp. 132-133.

Bala,P., Samantaray,B.K., and Srivastava,S.K. (2000). Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. *Bulletin of Materials Science*, **23**, pp. 61-67.

Barshad,I. (1949). The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *American Mineralogist*, **34**, pp. 675-684.

Bayliss,P. (1989). Unit-cell dimensions of two-dimensional clay minerals. *Powder Diffraction*, **4**, pp. 19-20.

Beermann,T. and Brockamp,O. (2005). Structure analysis of montmorillonite crystallites by convergent-beam electron diffraction. *Clay Minerals*, **40**, pp. 1-13.

Bérend,I., Cases,J.M., François,M., Uriot,J.P., Michot,L.J., Masion,A., and Thomas,F. (1995). 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**, pp. 324-336.

Bergaya,F., Theng,B.K.G., and Lagaly,G. (2006) Handbook of clay science, Elsevier.

Berman,R.G. (1988). Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-SiO2-TiO2-H2O-CO2. *Journal of Petrology*, **29**, pp. 445-522.

Bouchet,A., Meunier,A., and Sardini,P. (2000) Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction des rayons X (Total Fina ERF-Elf EP edition).

Bourdelle, F. (2011). Thermobarométrie des phyllosilicates dans les séries naturelles. Conditions de la diagénèse et du métamorphisme de bas degré. Thèse de doctorat. Université de Paris-Sud 11

Bourdelle,F., Parra,T., Beyssac,O., Chopin,C., and Moreau,F. (2012). Ultrathin section preparation of phyllosilicates by Focused Ion Beam milling for quantitative analysis by TEM-EDX. *Applied Clay Science*, **59-60**, pp. 121-130.

Bradley,W.F., Grim,R.E., and Clark,G.F. (1937). A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **97**, pp. 260-270.

Bray,H.J. and Redfern,S.A.T. (1999). Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Physical and Chemistry of Minerals*, **26**, pp. 591-600.

Bray,H.J., Redfern,S.A.T., and Clark,S.M. (1998). The kinetics of dehydration in Ca-montmorillonite ; an in situ X-ray diffraction study. *Mineralogical Magazine*, **62**, pp. 647-656.

Burst,J.F. (1969). Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **53**, pp. 73-93.

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**, pp. 2730-2739.

Cases,J.M., Bérend,I., François,M., Uriot,J.P., Michot,L.J., and Thomas,F. (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, **45**, pp. 8-22.

Chatterjee,A., Ebina,T., Onodera,Y., and Mizukami,F. (2004). Effect of exchangeable cation on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite - A periodic first principle study. *Journal of Chemical Physics*, **120**, pp. 3414-3424.

Chiou,C.T. and Rutherford,D.W. (1997). Effects of exchange cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays. *Clays and Clay Minerals*, **45**, pp. 867-880.

Colten,V.A. (1986). Hydration states of smectites in NaCl brines at elevated pressures and temperatures. *Clays and Clay Minerals*, **34**, pp. 385-389.

Colton-Bratley,V.A.C. (1987). Role of pressure in smectite dehydration - effect on geopressure and smectite-to-illite transition. *AAPG Bulletin*, **53**, pp. 73-93.

Cuadros,J. (1997). Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *American Journal of Science*, **297**, pp. 829-841.

Cuadros,J., Sainz-Diaz,C.I., Ramirez,R., and Hernandez-Laguna,A. (1999). Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FTIR, 27Al MAS NMR and reverse Monte Carlo simulations. *American Journal of Science*, **299**, pp. 289-308.

De Capitani,C. and Brown,T.H. (1987). The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non ideal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, pp. 2639-2652.

De Capitani,C. and Petrakakis,K. (2010). The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *American Mineralogist*, **95**, pp. 1006-1016.

De Kimpe,C.R. (1976). Formation of Phyllosilicates and Zeolites from Pure Silica-Alumina Gels. *Clays and Clay Minerals*, **24**, pp. 200-207.

Decarreau,A. (1980). Experimental Crystallogenesis of Mg-Smectite - Hectorite, Stevensite. *Bulletin de Mineralogie*, **103**, pp. 579-590.

Decarreau,A. (1981). Crystallogenesis at Low-Temperature of Trioctahedral Smectites by Aging Silico-Metallic Co-Precipitates of Formula - (Si(4-X)Al)M32+O11,Nh2O, Where X Changes from 0 to 1, and M2+ Is Mg,Ni,Co,Zn,Fe,Cu,Mn. *Comptes Rendus de l Academie des Sciences Serie Ii*, **292**, pp. 61-64.

Decarreau,A. and Bonnin,D. (1986). Synthesis and Crystallogenesis at Low-Temperature of Fe(Iii)-Smectites by Evolution of Coprecipitated Gels - Experiments in Partially Reducing Conditions. *Clay Minerals*, **21**, pp. 861-877.

Decarreau,A., Bonnin,D., Badauttrauth,D., Couty,R., and Kaiser,P. (1987). Synthesis and Crystallogenesis of Ferric Smectite by Evolution of Si-Fe Coprecipitates in Oxidizing Conditions. *Clay Minerals*, **22**, pp. 207-223.

Dios Cancela,G., Huertas,F.J., Romero-Taboada,E., Sanchez-Rasero,F., and Hernandez-Laguna,A. (1997). Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, **185**, pp. 343-354.

Doust,H. and Omatsola,E. (1989) Niger Delta in Divergent/passive margins. American Association of Petroleum Geologists Memoir 48. 201-238.

Drits,V.A., Zviagina,B.B., McCarty,D.K., and Salyn,A.L. (2010). Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite. *American Mineralogist*, **95**, pp. 348-361.

Dubacq, B. (2008). Thermodynamique des phyllosilicates de basse température : de l'approche macroscopique à la simulation atomistique. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier - Grenoble

Dubacq,B., Vidal,O., and De Andrade,V. (2010). Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates. *Contribution to mineralogy and petrology*, **159**, pp. 159-174.

Dubacq,B., Vidal,O., and Lewin,E. (2011). Atomistic investigation of the pyrophyllitic substitution and implications on clay stability. *American Mineralogist*, **96**, pp. 241-249.

Eberl,D., Whitney,G., and Khoury,H. (1978). Hydrothermal reactivity of smectite. *American Mineralogist*, **63**, pp. 401-409.

Ferrage, E. (2004). 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'argilite du site Meuse-Haute-Marne. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble I

Ferrage,E., Lanson,B., Michot,L.J., and Robert,J.L. (2010). Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1: Results from X-ray diffraction profile modeling. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, pp. 4515-4526.

Ferrage,E., Lanson,B., Sakharov,B.A., and Drits,V.A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, **90**, pp. 1358-1375.

Ferrage,E., Lanson,B., Sakharov,B.A., Geoffroy,N., Jacquot,E., and Drits,V.A. (2007). Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, **92**, pp. 1731-1743.

Fleury,M., Kohler,E., Norrant,F., Gautier,S., M'Hamdi,J., and Barré,L. (2013). Characterization and quantification of water in smectites with low-field NMR. *Journal of Physical Chemistry C*, dx.doi.org/10.1021/jp311006q.

Foster,M.D. (1953). Geochemical studies of clay minerals: II-Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *American Mineralogist*, **38**, pp. 994-1006.

Foster,M.D. (1954). The relation between composition and swelling in clays. *Clays and Clay Minerals*, **3**, pp. 205-220.

Foster,W.R., Savins,J.G., and Waite,J.M. (1954). Lattice expansion and rheological behavior relationships in water-montmorillonite systems. *Clays and Clay Minerals*, **3**, pp. 296-316.

Gailhanou,H., Blanc,P., Rogez,J., Mikaelian,G., Kawaji,H., Olives,J., Amouric,M., Denoyel,R., Bourrelly,S., Montouillout,V., Vieillard,P., Fialips,C.-I., Michau,N., and Gaucher,E.C. (2012). Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **89**, pp. 279-301.

Grauby, O. (1993). Nature et étendue des solutions solides octaédriques argileuses : approche par synthèse minérale. Thèse de doctorat. Université de Poitiers

Gualtieri,A.F. (2000). Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. *Journal of Applied Crystallography*, **33**, pp. 267-278.

Guggenheim,S. and Koster van Groos,A.F. (1992a). High-Pressure Differential Thermal Analysis (HP-DTA). I. Dehydration reactions at elevated pressures in phyllosilicates. *Journal of Thermal Analysis*, **38**, pp. 1701-1728.

Guggenheim,S. and Koster van Groos,A.F. (1992b). High-Pressure Differential Thermal Analysis (HP-DTA). II. Dehydroxylation reactions at elevated pressures in phyllosilicates. *Journal of Thermal Analysis*, **38**, pp. 2529-2548.

Guggenheim,S. and Koster van Groos,A.F. (2001). Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, **49**, pp. 433-443.

Guichet,X., Fleury,M., and Kohler,E. (2008). Effect of clay aggregation on water diffusivity using low field NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, pp. 84-93.

Hamilton,D.L. and Henderson,C.M.B. (1968). The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Miner.Mag.*, **36**, pp. 832-838.

Hanor,J.S. (1994). Physical and chemical controls on the composition of waters in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology*, **11**, pp. 31-45.

Harder,H. (1972). The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chemical Geology*, **10**, pp. 31-39.

Harder,H. (1974). Illite Mineral Synthesis at Surface Temperatures. *Chemical Geology*, **14**, pp. 241-253.

Harder,H. (1976). Nontronite Synthesis at Low-Temperatures. *Chemical Geology*, **18**, pp. 169-180.

Harward,M.E. and Brindley,G.W. (1965). Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. *Clays and Clay Minerals*, **13**, pp. 209-222.

Harward,M.E., Carstea,D.D., and Sayegh,A.H. (1969). Properties of vermiculites and smectites: expansion and collapse. *Clays and Clay Minerals*, **16**, pp. 437-447.

Hawkins,R.K. and Egelstaff,P.A. (1980). Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments. *Clays and Clay Minerals*, **28**, pp. 19-28.

Hensen,E.J.M. and Smit,B. (2002). Why clays swell. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, pp. 12664-12667.

Higashi,S., Miki,H., and Komarneni,S. (2007). Mn-smectites: Hydrothermal synthesis and characterization. *Applied Clay Science*, **38**, pp. 104-112.

Hofmann,V.U. and Bilke,W. (1936). Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. *Kolloid-Zeitschrift*, **77**, pp. 238-251.

Holland,T.J.B. and Powell,R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, pp. 309-343.

Holland,T.J.B. and Redfern,S.A.T. (1997). Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Miner.Mag.*, **61**, pp. 65-77.

Hower,J., Eslinger,E.V., Hower,M.E., and Perry,E.A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1 Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, **87**, pp. 725-737.

Huang,W.L., Longo,J.M., and Pevear,D.R. (1993). An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as geothermometer. *Clays and Clay Minerals*, **41**, pp. 162-177.

Iwasaki,T. and Watanabe,T. (1988). Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays and Clay Minerals*, **36**, pp. 73-82.

Jaber,M. and Miehé-Brendlé,J. (2008). Synthesis, characterization and applications of 2:1 phyllosilicates and organophyllosilicates: Contribution of fluoride to study the octahedral sheet. *Microporous and Mesoporous Materials*, **107**, pp. 121-127.

Jaber,M., Miehé-Brendlé,J., Delmotte,L., and Le Dred,R. (2005). Formation of organoclays by a one step synthesis. *Solid State Sciences*, **7**, pp. 610-615.

Jermannaud,P., Rouby,D., Robin,C., Nalpas,T., Guillocheau,F., and Raillard,S. (2010). Plio-Pleistocene sequence stratigraphic architecture of the eastern Niger Delta: a record of eustasy and aridification of Africa. *Marine and Petroleum Geology*, **27**, pp. 810-821.

Karmous,M.S., Ben Rhaiem,H., Robert,J.L., Lanson,B., and Ben Haj Amara,A. (2009). Charge location effect on the hydration properties of synthetic saponite and hectorite saturated by Na^{+}, Ca^{2+} cations: XRD investigation. *Applied Clay Science*, **46**, pp. 43-50.

Keren,R. and Shainberg,I. (1975). Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems: I. Homoionic clay. *Clays and Clay Minerals*, **23**, pp. 193-200.

Kittrick,J.A. (1969). Quantitative evaluation of strong-force model for expansion and contraction of vermiculite. *Soil Science Society of America Proceedings*, **33**, pp. 222.

Kloprogge,J.T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials*, **5**, pp. 5-41.

Kloprogge,J.T., Breukelaar,J., Geus,J.W., and Jansen,J.B.H. (1994a). Characterization of Mg-saponites synthesized from gels containing amounts of Na^{+}, K^{+}, R^{b+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} or Ce^{4+} equivalent to the CEC of the saponite. *Clays and Clay Minerals*, **42**, pp. 18-22.

Kloprogge,J.T., Breukelaar,J., Jansen,J.B.H., and Geus,J.W. (1993a). Develpment of Ammonium-saponites from gels with variable ammonium concentration and water content at low temperatures. *Clays and Clay Minerals*, **41**, pp. 103-110.

Kloprogge,J.T., Breukelaar,J., Wilson,A.E., Geus,J.W., and Jansen,J.B.H. (1994b). Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy on synthetic Ammonium/Aluminium-saponites. *Clays and Clay Minerals*, **42**, pp. 416-420.

Kloprogge,J.T., Jansen,J.B.H., and Geus,J.W. (1990a). Characterization of Synthetic Na-Beidellite. *Clays and Clay Minerals*, **38**, pp. 409-414.

Kloprogge,J.T., Komarneni,S., and Amonette,J.E. (1999). Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. *Clays and Clay Minerals*, **47**, pp. 529-554.

Kloprogge,J.T., Vandereerden,A.M.J., Jansen,J.B.H., and Geus,J.W. (1990b). Hydrothermal Synthesis of Na-Beidellite. *Geologie en Mijnbouw*, **69**, pp. 351-357.

Kloprogge,J.T., Vandereerden,A.M.J., Jansen,J.B.H., Geus,J.W., and Schuiling,R.D. (1993b). Synthesis and Paragenesis of Na-Beidellite As A Function of Temperature, Water-Pressure, and Sodium Activity. *Clays and Clay Minerals*, **41**, pp. 423-430.

Kloprogge,J.T. and Vogels,R. (1995). Hydrothermal synthesis of ammonium beidellite. *Clays and Clay Minerals*, **43**, pp. 135-137.

Kohler,E. and Parra,T. (2008). L'analyse des argiles dans le cas de mélanges "simples". Protocole associant la DRX et l'IRTF pour le calcul de la répartition et de la distribution des cations octaédriques. *Rapport interne IFP*.

Koster van Groos,A.F. and Guggenheim,S. (1984). The effect of pressure on the dehydration reaction of interlayer water in Na-montmorillonite (SWy-1). *American Mineralogist*, **69**, pp. 872-879.

Koster van Groos,A.F. and Guggenheim,S. (1986). Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays and Clay Minerals*, **34**, pp. 281-286.

Lagaly,G. (1980). Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, **16**, pp. 1-21.

Laird,D.A. (1999). Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **47**, pp. 630-636.

Laird,D.A., Shang,C., and Thompson,M.L. (1995). Hysteresis in crystalline swelling of smectites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **171**, pp. 240-245.

Lantenois,S., Champallier,R., Beny,J.M., and Muller,F. (2008a). Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. *Applied Clay Science*, **38**, pp. 165-178.

Lantenois,S., Muller,F., Beny,J.M., Mahiaoui,J., and Champallier,R. (2008b). Hydrothermal synthesis of beidellites: characterization and study of the cis- and trans-vacant character. *Clays and Clay Minerals*, **56**, pp. 39-48.

Le Forestier,L., Muller,F., Villiéras,F., and Pelletier,M. (2010). Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science*, **48**, pp. 18-25.

Likos,W.J. (2004). Measurement of crystalline swelling in expansive clay. *Geotechnical Testing Journal*, **27**, pp. 540-546.

Likos,W.J. and Lu,N. (2006). Pore-scale analysis of bulk volume change from crystalline interlayer swelling in Na^+ and Ca^{2+} smectite. *Clays and Clay Minerals*, **54**, pp. 515-528.

Lin,C.Y. and Bailey,S.W. (1984). The crystal structure of paragonite 2M1. *American Mineralogist*, **69**, pp. 122-127.

Luth,W.C. and Ingamells,C.O. (1965). Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation. *American Mineralogist*, **50**, pp. 255-258.

MacEwan,D.M.C. and Wilson,M.J. (1980) Interlayer and Intercalation complexes of clay minerals in Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. 197-248. Mineralogical Society, London.

Madejova,J., Bujdak,J., Petit,S., and Komadel,P. (2000). Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (I) Mid-infrared region. *Clay Minerals*, **35**, pp. 739-751.

Mäder,U.K. and Berman,R.G. (1992). Amphibole thermobarometry: a thermodynamic approach. *Current Research part E Geological Survey of Canada*, 393-400.

Mamy,J. and Gaultier,J.P. (1976). Les phénomènes de diffraction des rayonnements X et électroniques par les réseaux atomiques. Application à l'étude de l'ordre cristallin dans les minéraux argileux. II. Evolution structurale de la montmorillonite associée au phénomène de fixation irréversible du potassium. *Annales Agronomiques*, **27**, pp. 1-16.

Massonne,H.-J. and Schreyer,W. (1986). High-pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *Neues Jahrb Mineral Abh*, **153**, pp. 177-215.

Massonne,H.-J. and Szpurka,Z. (1997). Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K2O-MgO-Al2O3-SiO2 and K2O-FeO-Al2O3-SiO2-H2O. *Lithos*, **41**, pp. 229-250.

Mello,U.T., Karner,G.D., and Anderson,R.N. (1994). A physical explanation for the positioning of the depth to the top of overpressure in shale-dominated sequences in the Gulf Coast Basin, United States. *Journal of Geophysical Research*, **99**, pp. 2775-2789.

Mering,J. (1946). On the hydration of montmorillonite. *Transactions of the Faraday Society*, **42B**, pp. 205-219.

Mering,J. and Glaeser,R. (1954). Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **77**, pp. 519-530.

Mermut,A.R. and Cano,A.F. (2001). Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals*, **49**, pp. 381-386.

Michot,L.J., Bihannic,I., Pelletier,M., Rinnert,E., and Robert,J.L. (2005). Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *American Mineralogist*, **90**, pp. 166-172.

Michot,L.J., Villiéras,F., François,M., Bihannic,I., Pelletier,M., and Cases,J.M. (2002). Water organisation at the solid-aqueous solution interface. *Comptes Rendus Géosciences*, **334**, pp. 611-631.

Mooney,R.W., Keenan,A.G., and Wood,L.A. (1952). Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffration. *Journal of American Chemical Society*, **74**, pp. 1331-1374.

Moore,D.M. and Hower,J. (1986). Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays and Clay Minerals*, **34**, pp. 379-384.

Nagase,T., Iwasaki,T., Ebina,T., Hayashi,H., Onodera,Y., and Dutta,N. (1999). Hydrothermal synthesis of Fe-montmorillonite in Si-Fe-Mg system. *Chemistry Letters*, **4**, pp. 303-304.

Nagelschmidt,G. (1936a). On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **93**, pp. 481-487.

Nagelschmidt,G. (1936b). The structure of montmorillonite. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **93**, pp. 481-487.

Nakazawa,H., Yamada,H., Yoshioka,K., Adachi,M., and Fujita,T. (1991). Montmorillonite crystallization from glass. *Clay Science*, **8**, pp. 59-68.

Norrish,K. (1954). The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, **18**, pp. 120-134.

Norrish,K. and Quirk,J.P. (1954). Crystalline swelling of montmorillonite. Use of electrolytes to control swelling. *Nature*, **173**, pp. 255-256.

Osborne,M.J. and Swarbrick,R.E. (1997). Mechanisms for generating overpressure in sedimentary basins: a reevaluation. *AAPG Bulletin*, **81**, pp. 1023-1041.

Osborne,M.J. and Swarbrick,R.E. (1999). Diagenesis in North Sea HPHT clastic reservoirs - consequences for porosity and overpressuer prediction. *Marine and Petroleum Geology*, **16**, pp. 337-353.

Parra,T., Vidal,O., and Agard,P. (2002). A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K-white micas using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contribution to mineralogy and petrology*, **143**, pp. 706-732.

Perry,E. and Hower,J. (1970). Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, **18**, pp. 165-177.

Pézerat,H. and Mering,J. (1967). Recherches sur la positino des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série D*, **265**, pp. 529-532.

Powers,M.C. (1967). Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **51**, pp. 1240-1254.

Ransom,B. and Helgeson,H.C. (1994a). A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. *American Journal of Science*, **294**, pp. 449-484.

Ransom,B. and Helgeson,H.C. (1994b). Estimation of the standard molal heat capacities, entropies, and volumes of 2:1 clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, pp. 4537-4547.

Ransom,B. and Helgeson,H.C. (1995). A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: dehydration of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins. *American Journal of Science*, **295**, pp. 245-281.

Raynal,J. and Jullien,M. (2006). Experimental and mascroscopic evidence of the anomalous state of water in a clay-system. *Clay Science*, **12**, pp. 52-56.

Rayner,J.H. and Brown,G. (1965). Structure of pyrophyllite. *Clays and Clay Minerals*, **13**, pp. 73-84.

Reinholdt,M., Miehé-Brendlé,J., Delmotte,L., Le Dred,R., and Tuilier,M.H. (2005). Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium. *Clay Minerals*, **40**, pp. 177-190.

Reinholdt,M., Miehé-Brendlé,J., Delmotte,L., Tuilier,M.H., Le Dred,R., Cortès,R., and Flank,A.M. (2001). Fluorine route synthesis of montmorillonite containing Mg or Zn and

characterization by XRD, thermal analysis, MAS NMR and EXAFS spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2831-2841.

Rietveld,H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, pp. 65-71.

Sainz-Diaz,C.I., Cuadros,J., and Hernandez-Laguna,A. (2001). Analysis of cation distribution in the octahedral sheet of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Physics and Chemistry of the Minerals*, **28**, pp. 445-454.

Salles,F., Bildstein,O., Douillard,J.M., Jullien,M., Raynal,J., and van Damme,H. (2010). On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays. *Langmuir*, **26**, pp. 5028-2037.

Salles,F., Douillard,J.M., Denoyel,R., Bildstein,O., Jullien,M., Beurroies,I., and van Damme,H. (2009). Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific area and hydration energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, pp. 510-522.

Sato,T., Watanabe,T., and Otsuka,R. (1992). Effects of the layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **40**, pp. 103-113.

Schmidt, M. W. (1998). La déshydratation dans les zones de subduction et le recyclage des matériaux crustaux dans le manteau. Thèse Habilitation, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

Schneider,F., Wolf,S., Faille,I., and Pot,D. (2000). A 3D-basin model for hydrocarbon potential evaluation: application to Congo offshore. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **55**, pp. 3-13.

Slade,P.G., Quirk,J.P., and Norrish,K. (1991). Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays and Clay Minerals*, **39**, pp. 234-238.

Sposito,G. and Prost,R. (1982). Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, **82**, pp. 553-573.

Suquet,H., Iiyama,J.T., Kodama,H., and Pezerat,H. (1977). Synthesis and Swelling Properties of Saponites with Increasing Layer Charge. *Clays and Clay Minerals*, **25**, pp. 231-242.

Tambach,T.J., Bolhuis,P.G., Hensen,E.J.M., and Smit,B. (2006). Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding : accurate prediction of swelling states. *Langmuir*, **22**, pp. 1223-1234.

Tamura,K., Yamada,H., and Nakazawa,H. (2000). Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays and Clay Minerals*, **48**, pp. 400-404.

Thomeer,J.H.M.A. and Bottema,J.A. (1961). Increasing occurrence of abnormally high reservoir pressures in boreholes and drilling problems resulting therefom. *AAPG Bulletin*, **45**, pp. 1721-1730.

Torii,K. and Iwasaki,T. (1986). Synthesis of New Trioctahedral Mg-Smectite. *Chemistry Letters*, 2021-2024.

Torii,K. and Iwasaki,T. (1987). Synthesis of hectorite. *Clay Science*, **6**, pp. 1-16.

Tsipursky,S.I. and Drits,V.A. (1984). The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals*, **19**, pp. 177-193.

van Olphen,H. (1965). Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. *Journal of Colloid Science*, **20**, pp. 822-837.

Vantelon,D., Montarges-Pelletier,E., Michot,L.J., Briois,V., Pelletier,M., and Thomas,F. (2003). Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An FeK-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of the Minerals*, **30**, pp. 44-53.

Vantelon,D., Pelletier,M., Michot,L.J., Barres,O., and Thomas,F. (2001). Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals*, **36**, pp. 369-379.

Vicente,I., Salagre,P., Cesteros,Y., Medina,F., and Sueiras,J.E. (2010). Microwaves-assisted synthesis of saponite. *Applied Clay Science*, **48**, pp. 26-31.

Vidal,O. and Dubacq,B. (2009). Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H_2O activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, pp. 6544-6564.

Vidal,O. and Parra,T. (2000). Exhumation paths of high-pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, **35**, pp. 139-161.

Vidal,O., Parra,T., and Trotet,F. (2001). A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100℃ to 600℃, 1 to 25kb range. *American Journal of Science*, **301**, pp. 557-592.

Vigier,N., Decarreau,A., Millot,R., Carignan,J., Petit,S., and France-Lanord,C. (2008). Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, pp. 780-792.

Vogels,R., Breukelaar,J., Kloprogge,J.T., Jansen,J.B.H., and Geus,J.W. (1997). Hydrothermal crystallization of NH_4 saponite at 200℃ and $P(H_2O)$. *Clays and Clay Minerals*, **45**, pp. 1-7.

Vrolijk,P., Fisher,A., and Gieskes,J. (1991). Geochemical and geothermal evidence for fluid migration in the Barbados accretionary prisms. *Geophysical Research Letters*, **18**, pp. 947-950.

Walker,G.F. (1956). The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, **4**, pp. 101-115.

Wangen,M. (2001). A quantitative comparison of some mechanisms generating overpressure in sedimentary basins. *Tectonophysics*, **334**, pp. 211-234.

Watanabe,T. and Sato,T. (1988). Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditons. *Clay Science*, **7**, pp. 129-138.

Whitney,G. (1990). Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays and Clay Minerals*, **38**, pp. 343-350.

Whitney,G. (1992). Dioctahedral smectite reactions at elevated temperature: effect of K availability, Na/K ratio and ionic strength. *Applied Clay Science*, **7**, pp. 97-112.

Yamada,H., Nakazawa,H., and Hashizume,H. (1994a). Formation of smectite crystals at high pressures and temperatures. *Clays and Clay Minerals*, **42**, pp. 674-678.

Yamada,H., Nakazawa,H., and Hashizume,H. (1994b). Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature. *Clays and Clay Minerals*, **42**, pp. 77-80.

Yamada,H., Nakazawa,H., Yoshioka,K., and Fujita,T. (1991). Smectites in the Montmorillonite-Beidellite Series. *Clay Minerals*, **26**, pp. 359-369.

Yanagisawa,K., Kusunose,T., Ioku,K., Yamasaki,N., Malla,P.B., and Komarneni,S. (1995). Hydrothermal crystallization mechanism of sodium beidellite from amorphous gel. *Journal of Materials Science Letters*, **14**, pp. 1770-1772.

Yanagisawa,K., Kusunose,T., Ioku,K., Yamasaki,N., Malla,P.B., and Komarneni,S. (1996). Hydrothermal synthesis of Na beidellite from coprecipitated gel. *Journal of Materials Science Letters*, **15**, pp. 861-863.

Yang,X.S. (2000). Modeling mineral reactions in compacting sedimentary basins. *Geophysical Research Letters*, **27**, pp. 1307-1310.

Yao,M., Liu,Z.Y., Wang,K.X., Zhu,M.Q., and Sun,H.J. (2005). Application of FTIR technique in microwave-hydrothermal synthesis of saponite. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **25**, pp. 870-873.

Yardley,G.S. and Swarbrick,R.E. (2000). Lateral transfer: a source of additional overpressure? *Marine and Petroleum Geology*, **17**, pp. 523-537.

Zhang,D., Zhou,C.H., Lin,C.X., Tong,D.S., and Yu,W.H. (2010). Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science*.

Zhang,Z.Z. and Low,P.F. (1989). Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li-, Na- and K-montmorillonite. *Journal of Colloidal Interface Science*, **133**, pp. 461-472.

Zheng,Y., Zaoui,A., and Shahrour,I. (2010). Evolution of the interlayer space of hydrated montmorillonite as a function of temperature. *American Mineralogist*, **95**, pp. 1493-1499.

Zhukhlistov,A.P., Zvyagin,B.B., Lazarenko,E.K., and Pavlishin,V.I. (1977). Refinement of the crystal structure of ferrous celadonite. *Kristallografiya*, **22**, pp. 498-504.

Zvyagin,B.B. (1967) Electron diffraction analysis of clay minerals structures (Plenum Press, New York edition).

Zvyagin,B.B. and Pinsker,Z.G. (1949). Electron diffraction study of the montmorillonite structure. *Doklady Academii Nauk SSSR*, **68**, pp. 30-35.

ANNEXES

Annexe 1 : Rappels de cristallographie générale

1.1. La maille cristalline

Les cristaux sont des solides avec une structure ordonnée : les atomes qui les constituent sont empilés de manière périodique. Ces édifices présentent donc des propriétés de symétrie particulières. On appelle "maille élémentaire" le plus petit volume cristallin permettant de reconstituer le cristal par répétition périodique du motif dans les trois directions de l'espace. Elle peut être décrite avec 6 paramètres. les paramètres de maille (Figure 71) :

- Les longueurs des arêtes : a. b et c
- Les angles : α. β et γ

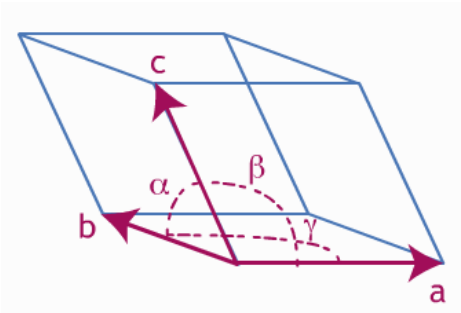


Figure 71 : Paramètres de maille

Grâce aux paramètres de maille. on peut calculer le volume molaire qui est la grandeur qui nous intéresse. via une simple opération de géométrie.

$$V = abc \times \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} \text{ en Å}^3 \qquad \textbf{Eq. 32}$$

Le volume molaire (en cm^3/mol) s'obtient en multipliant cette valeur par :

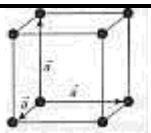
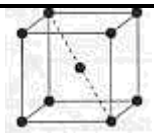
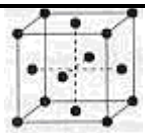
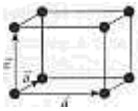
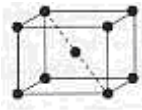
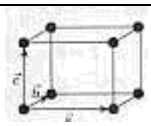
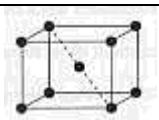
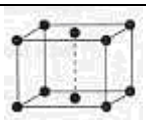
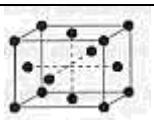
$$\frac{10^{-24} \times N_A}{Z} \qquad \textbf{Eq. 33}$$

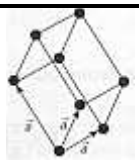
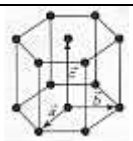
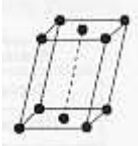
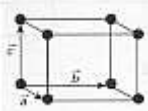
avec N_A = 6.023.10^{23} mol^{-1}. nombre d'Avogadro et Z le nombre de mailles par unité formulaire. Pour les smectites et les illites. Z = 2 quand la formule est donnée selon 11 oxygènes, on parle de "demi-maille". et Z = 1 quand la formule structurale est donnée selon 22 oxygènes, on parle de maille entière. Dans cette étude. les valeurs de paramètres de maille et de volume molaire seront donnée sur la base de 11 oxygènes, soit en "demi maille" sauf indication contraire. En thermodynamique, on utilise très souvent le J/bar. La conversion se fait via la formule suivante : 1J/bar = 0.1 cm^3/mol.

En 1848, Auguste Bravais a montré que les réseaux cristallins existant dans la nature sont au nombre de 14. Ces réseaux sont appelés réseaux de Bravais. Ils se divisent en 7 mailles élémentaires qui définissent 7 systèmes cristallins, caractérisés par différentes relations entre les paramètres de maille (Tableau 43) :

- cubique.
- quadratique (ou tétragonal).
- orthorhombique.
- rhomboédrique.
- hexagonal.
- monoclinique.
- triclinique.

Tableau 43 : Les réseaux de Bravais

Système	Caractéristiques	Réseaux de Bravais			
		Mode P primitif	Mode I centré	Mode C base centrée	Mode F faces centrées
Cubique	a = b = c α = β = γ = 90°				
Quadratique (ou tétragonal)	a = b ≠ c α = β = γ = 90°				
Orthorhombique	a ≠ b ≠ c α = β = γ = 90°				

Rhomboédrique	a = b = c α = β = γ ≠ 90°		
Hexagonal	a = b ≠ c α =β = 90° γ = 120°		
Monoclinique	a ≠ b ≠ c α =γ = 90° ≠ β		
Triclinique	a ≠ b ≠ c α ≠ β ≠ γ		

Nous verrons dans la partie suivante que les smectites cristallisent généralement dans un système monoclinique.

Un groupe ponctuel de symétrie contient les opérations de symétrie laissant invariants d'une part la morphologie du cristal et d'autre part ses propriétés physiques. Il en existe 32 que l'on peut noter avec les symboles de Hermann-Mauguin.

- les chiffres n = 1. 2. 3.... sont des rotations d'angle $\frac{2\pi}{n}$
- m = plan de réflexion. miroir
- les chiffres dotés d'une barre : $\bar{n}$ = $\bar{1}$. $\bar{2}$ . ... sont des axes de roto-inversion d'ordre n.

Tableau 44 : Les systèmes cristallins

Système cristallin	Nombre de groupes ponctuels	Symboles de Hermann-Mauguin
Cubique	5	23. m3. 432. $\bar{4}32$. m3m
Quadratique (ou tétragonal)	7	4. $\bar{4}$. 4/m. 422. 4mm. $\bar{4}$ 2m. 4/mmm
Orthorhombique	3	222. mm2. mmm
Rhomboédrique	5	3. $\bar{3}$. 32. 3m. $\bar{3}$ m
Hexagonal	7	6. $\bar{6}$. 6/m. 622. 6mm. $\bar{6}$ 2m. 6/mmm

Monoclinique	3	2. m. 2/m
Triclinique	2	1. $\bar{1}$

On appelle "groupe d'espace" l'ensemble des symétries de position d'une structure cristalline. Tout groupe d'espace résulte de la combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe ponctuel de symétrie assorti d'éventuelles symétries translatoires, il en existe 230. Ces groupes d'espace peuvent également être notés à l'aide des symboles de Hermann-Mauguin : il faut ajouter devant le groupe ponctuel, la lettre correspondant au type de réseau :

- P = primitif
- I = centré
- C = base centrée
- F = faces centrées

La position des atomes dans les sites cristallographiques peut être définie par les positions de Wyckoff (Tableau 45) qui définissent la multiplicité d'un site ainsi que ses transformations par opérations de symétrie. Ces positions sont notées par une lettre minuscule. Le tableau suivant présente les positions de Wyckoff pour le groupe d'espace C2/m qui sera celui considéré pour les smectites.

Tableau 45 : Les paramètres de Wyckoff

Multiplicité	Paramètre de Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
8	j	1	(x.y.z) (-x.y.-z) (-x.-y.-z) (x.-y.z)
4	i	m	(x.0.z) (-x.0.-z)
4	h	2	(0.y.1/2) (0.-y.1/2)
4	g	2	(0.y.0) (0.-y.0)
4	f	$\bar{1}$	(1/4.1/4.1/2) (3/4.1/4.1/2)
4	e	$\bar{1}$	(1/4.1/4.0) (3/4.1/4.0)
2	d	2/m	(0.1/2.1/2)
2	c	2/m	(0.0.1/2)
2	b	2/m	(0.1/2.0)
2	a	2/m	(0.0.0)

A ces positions s'ajoutent celles obtenues par la translation (½ ½ 0) propre au mode de réseau C.

1.2. Les indices de Miller

Les indices de Miller permettent de désigner les ensembles de plans réticulaires parallèles dans un cristal. Un plan est repéré par (hkl) dans les directions unitaires a.b et c. La notation {hkl} représente la famille de plans équivalents. Si un plan est parallèle à un axe. l'indice de Miller correspondant est nul. Ces indices caractérisent également les directions cristallographiques correspondant aux droites qui passent par plus d'un nœud du réseau. On les notera [hkl].

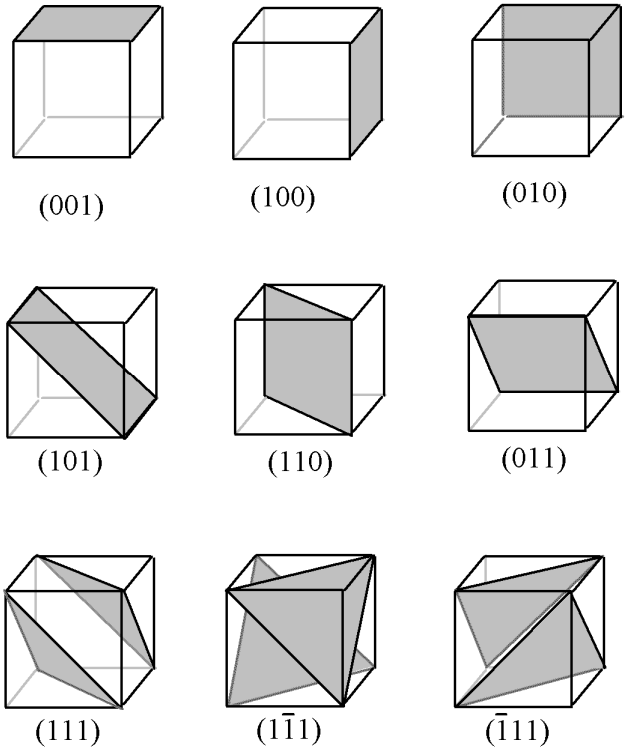


Figure 72 : Exemples de plans dans un réseau cubique

Dans le cas des phyllosilicates, les plans souvent considérés sont les (00l) qui sont donc parallèles aux feuillets et qui sont espacés de la distance interfoliaire.

Annexe 2 : Formalisme matriciel

Afin de calculer les paramètres de Margules, $W_{Na-\square}$, $W_{\square-Na}$, W_{Mg-Al} et W_{Al-Mg}, nous avons effectué une régression multilinéaire à partir des volumes molaires acquis expérimentalement et des pôles purs contraints, dont les volumes sont connus. Pour cela, nous avons utilisé un formalisme matriciel.

On peut écrire l'équation de notre modèle de la façon suivante, en notant A, B et C les trois pôles purs, i et j les deux substitutions observées et W_{1-2}, W_{2-1}, W_{3-4} et W_{4-3} les paramètres de Margules à déterminer.

$$V = x_A V_A^0 + x_B V_B^0 + x_c V_C^0 + x_i(1-x_i)W_{1-2} + x_i(1-x_i)^2(W_{1-2} - W_{2-1}) + x_j(1-x_j)W_{3-4} + x_j(1-x_j)^2(W_{3-4} - W_{4-3}$$

Sous forme matricielle, on a $\overline{V} = \overline{\overline{B}}\,\overline{Y}$, en notant :

- $\overline{V}$, le vecteur colonne des volumes molaires expérimentaux, soit pour trois échantillons par exemple, pour simplifier :

$$\overline{\overline{V}} = \begin{pmatrix} V^{(1)} \\ V^{(2)} \\ V^{(3)} \end{pmatrix}$$

- $\overline{\overline{B}}$, la matrice des x :

$$\overline{\overline{B}} = \begin{pmatrix} x_A^{(1)} & x_B^{(1)} & x_C^{(1)} & x_i^{(1)}(1-x_i^{(1)}) & x_i^{(1)}(1-x_i^{(1)})^2 & x_j^{(1)}(1-x_j^{(1)}) & x_j^{(1)}(1-x_j^{(1)})^2 \\ x_A^{(2)} & x_B^{(2)} & x_C^{(2)} & x_i^{(2)}(1-x_i^{(2)}) & x_i^{(2)}(1-x_i^{(2)})^2 & x_j^{(2)}(1-x_{ji}^{(2)}) & x_j^{(2)}(1-x_j^{(2)})^2 \\ x_A^{(3)} & x_B^{(3)} & x_C^{(3)} & x_i^{(3)}(1-x_i^{(3)}) & x_i^{(3)}(1-x_i^{(3)})^2 & x_j^{(3)}(1-x_j^{(3)}) & x_j^{(3)}(1-x_j^{(3)})^2 \end{pmatrix}$$

- $\overline{Y}$, le vecteur colonne des paramètres que nous recherchons :

$$\overline{Y} = \begin{pmatrix} V_A^0 \\ V_B^0 \\ V_C^0 \\ W_{1-2} \\ W_{1-2} - W_{2-1} \\ W_{3-4} \\ W_{3-4} - W_{4-3} \end{pmatrix}$$

Si on pose $\overline{\overline{A}} = \left(\overline{\overline{B}}'\overline{\overline{B}}\right)^{-1}\overline{\overline{B}}$ où $\overline{\overline{B}}'$ est la transposée de $\overline{\overline{B}}$, on a : $\overline{Y} = \overline{\overline{A}}\,\overline{V}$ et on en déduit les paramètres recherchés.

Pour fixer les valeurs connues des pôles purs, il suffit de poser $\overline{Y_2} = \overline{\overline{A_2}}\,\overline{V_2}$ où :

$$\overline{Y_2} = \begin{pmatrix} W_{1-2} \\ W_{1-2} - W_{2-1} \\ W_{3-4} \\ W_{3-4} - W_{4-3} \end{pmatrix}$$

$$\overline{\overline{A_2}} = \left(\overline{\overline{B'_2}}\,\overline{\overline{B_2}}\right)^{-1}\overline{\overline{B_2}}$$

avec $\overline{\overline{B_2}} = \begin{pmatrix} x_i^{(1)}(1-x_i^{(1)}) & x_i^{(1)}(1-x_i^{(1)})^2 & x_j^{(1)}(1-x_j^{(1)}) & x_j^{(1)}(1-x_j^{(1)})^2 \\ x_i^{(2)}(1-x_i^{(2)}) & x_i^{(2)}(1-x_i^{(2)})^2 & x_j^{(2)}(1-x_j^{(2)}) & x_j^{(2)}(1-x_j^{(2)})^2 \\ x_i^{(3)}(1-x_i^{(3)}) & x_i^{(3)}(1-x_i^{(3)})^2 & x_j^{(3)}(1-x_j^{(3)}) & x_j^{(3)}(1-x_j^{(3)})^2 \end{pmatrix}$

$$\overline{V_2} = \begin{pmatrix} V^{(1)} - x_A^{(1)}V_A^0 - x_B^{(1)}V_B^0 - x_C^{(1)}V_C^0 \\ V^{(2)} - x_A^{(2)}V_A^0 - x_B^{(2)}V_B^0 - x_C^{(2)}V_C^0 \\ V^{(3)} - x_A^{(3)}V_A^0 - x_B^{(3)}V_B^0 - x_C^{(3)}V_C^0 \end{pmatrix}$$

On obtient donc les valeurs des paramètres : W_{1-2}, W_{1-2}-W_{2-1}, W_{3-4}, W_{3-4}-W_{4-3}.

Annexe 3 : Données par échantillon

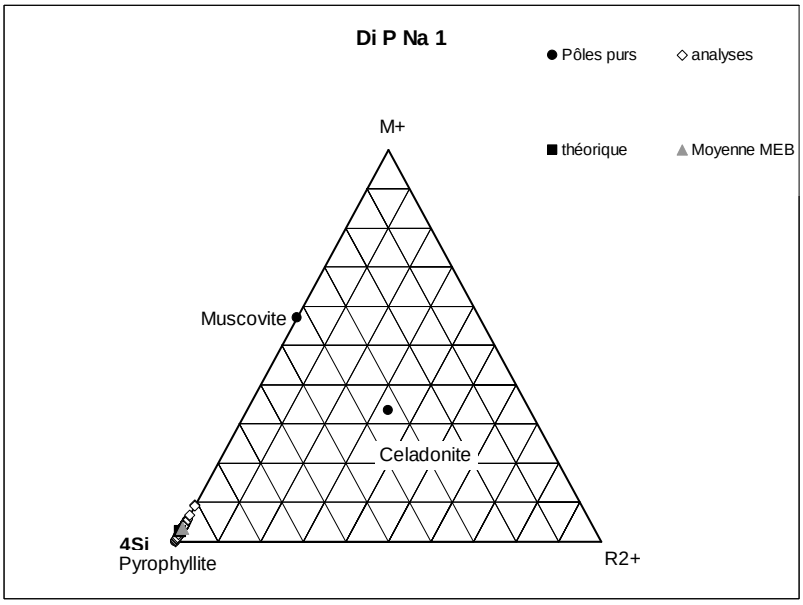
Dans cette annexe figurent l'ensemble des données utilisées lors de ce travail pour chaque échantillon. Tout d'abord une partie est dédiée à la composition chimique déterminée par MEB-EDS puis une seconde partie à la détermination des paramètres cristallin par analyse Rietveld pour les différents états d'hydratation dans le cas des smectites.

3.1. Na-smectites

Di P 1

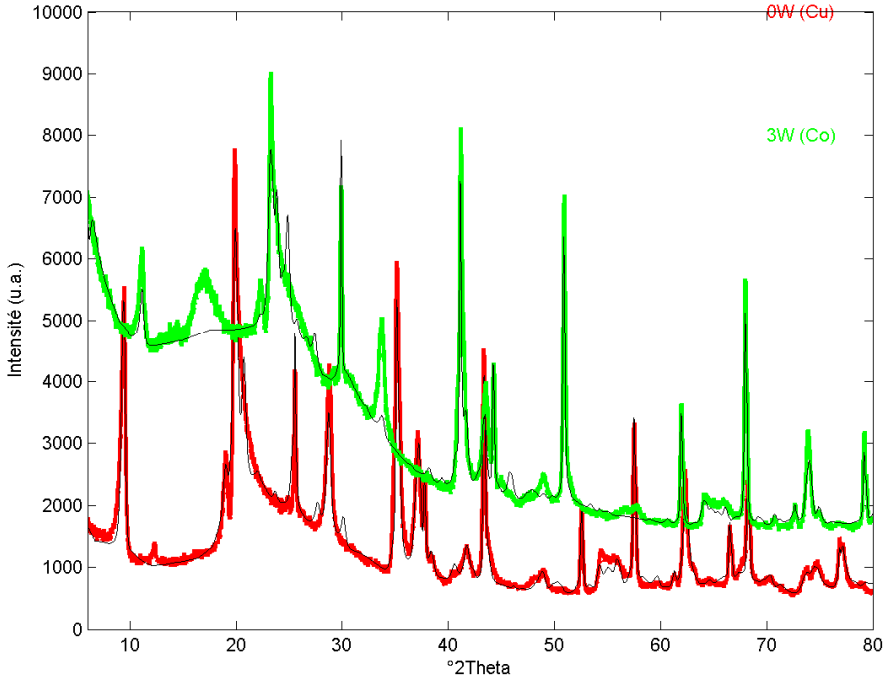
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.975	2.025	0.025
moyenne	3.921	2.095	0.032
écart-type	0.044	0.058	0.019



Paramètres de maille :

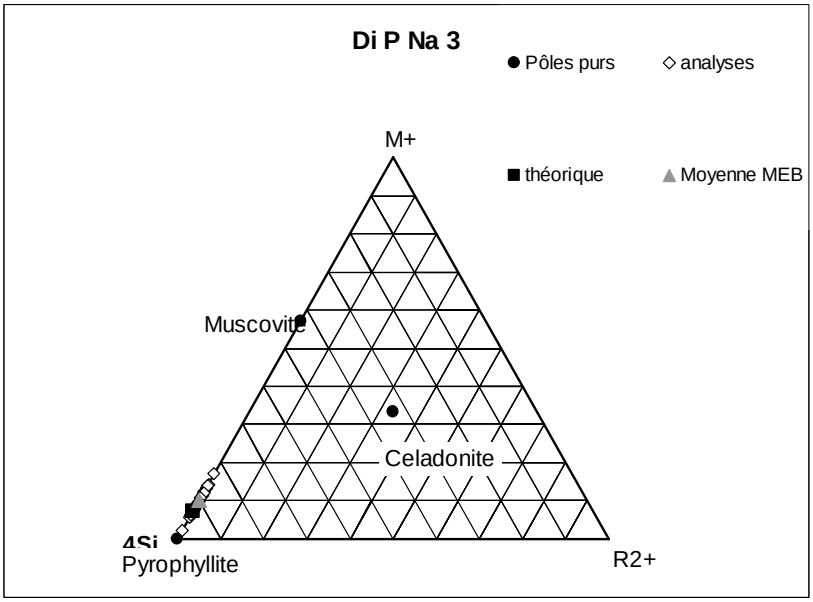
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.168	8.909	9.484	101.081
2W				
3W	5.174	8.941	18.716	95.916



Di P 3

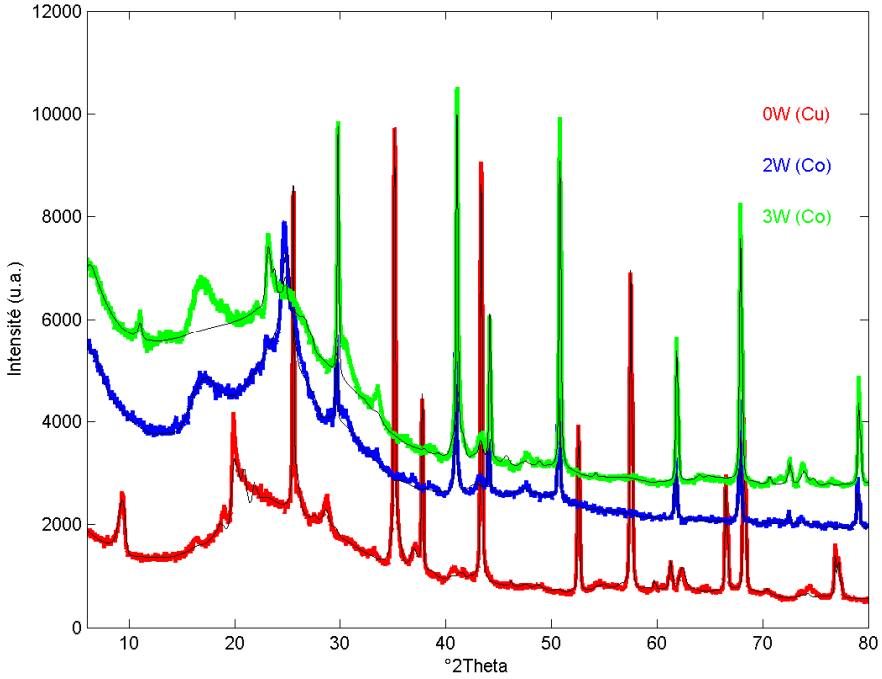
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.925	2.075	0.075
moyenne	3.867	2.141	0.108
écart-type	0.096	0.133	0.040



Paramètres de maille :

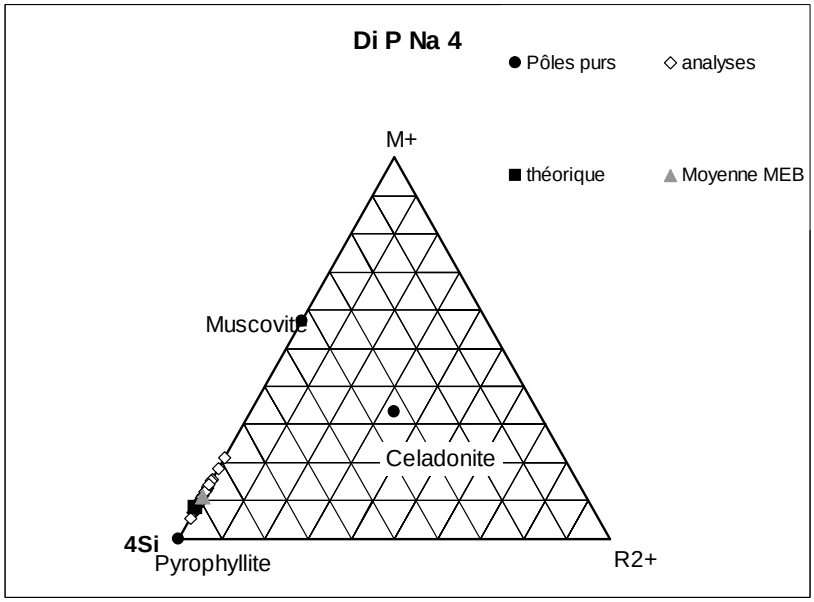
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.162	8.909	9.430	98.564
2W	5.261	8.276	15.264	75.599
3W	5.176	8.939	18.746	95.801



Di P 4

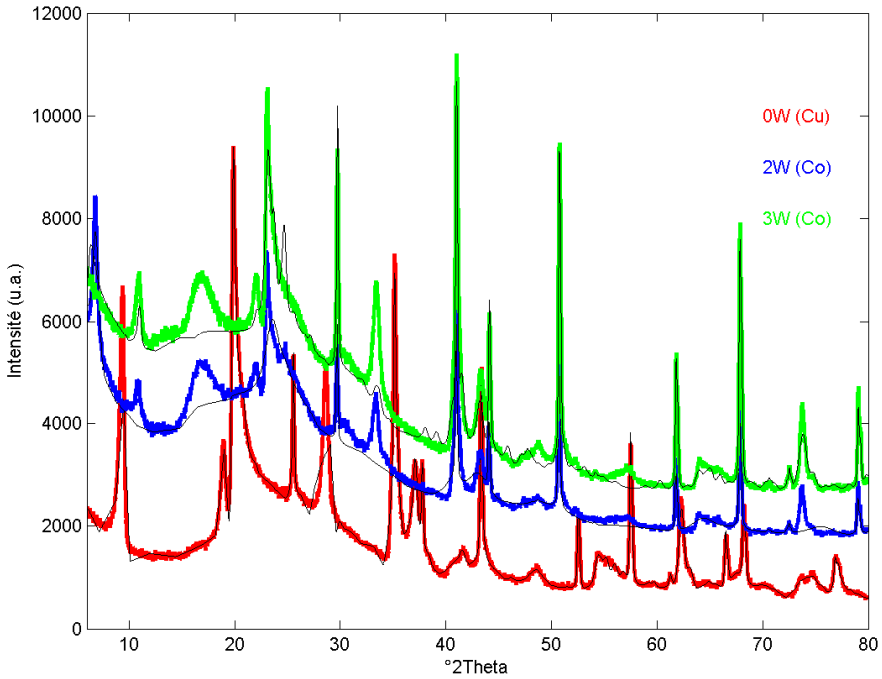
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.915	2.085	0.085
moyenne	3.829	2.187	0.120
écart-type	0.080	0.107	0.046



Paramètres de maille :

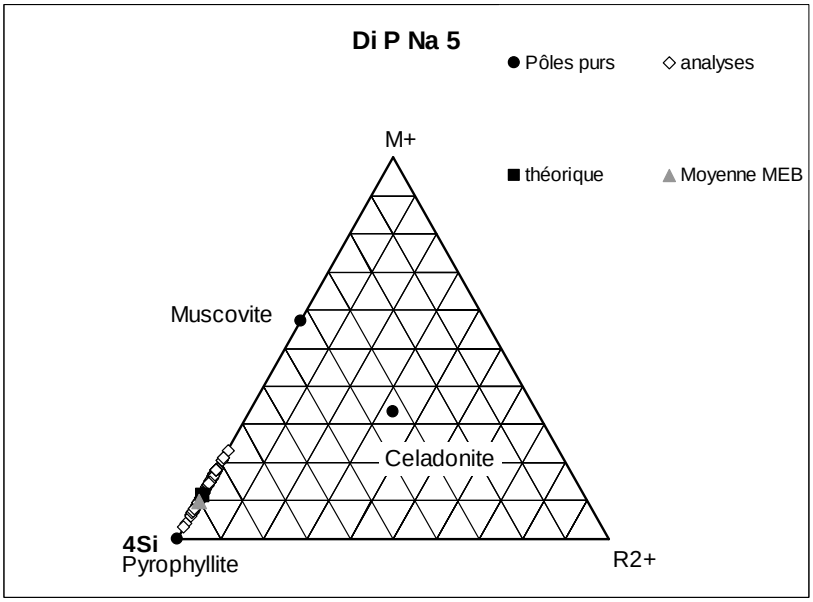
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.162	8.931	9.533	100.497
2W	5.159	8.309	15.791	73.003
3W	5.179	8.945	18.803	96.177



Di P 5

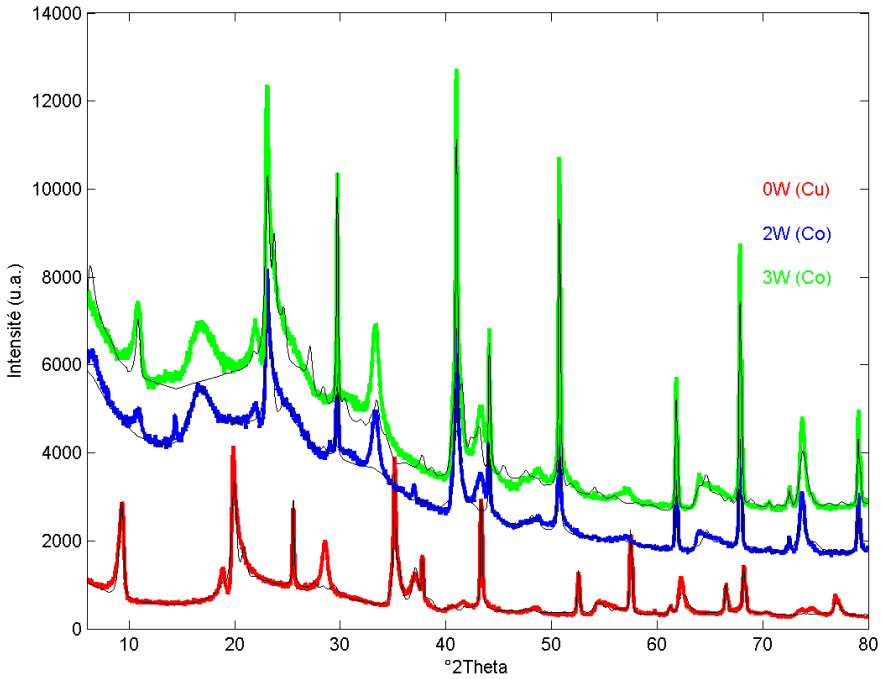
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.875	2.125	0.125
moyenne	3.852	2.163	0.105
écart-type	0.050	0.065	0.048



Paramètres de maille :

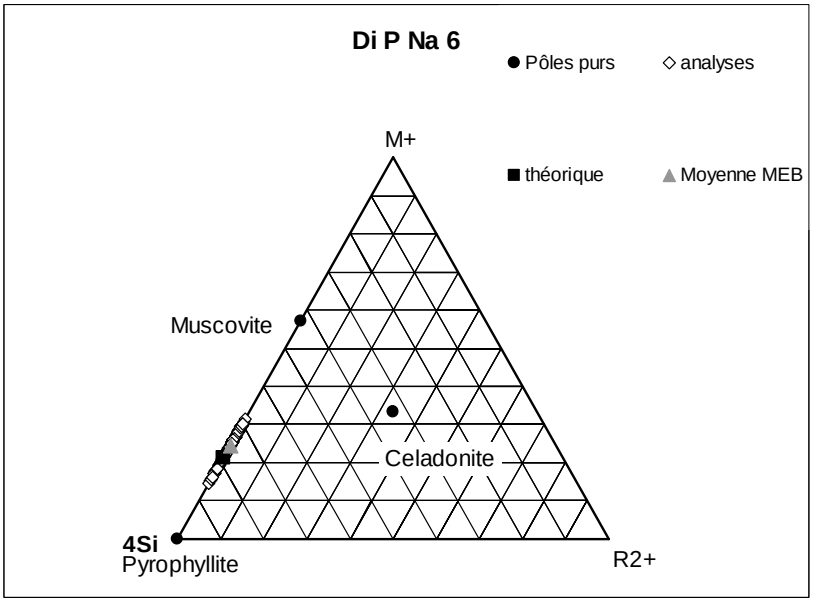
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.162	8.931	9.533	100.497
2W	5.159	8.309	15.791	73.003
3W	5.179	8.945	18.803	96.177



Di P 6

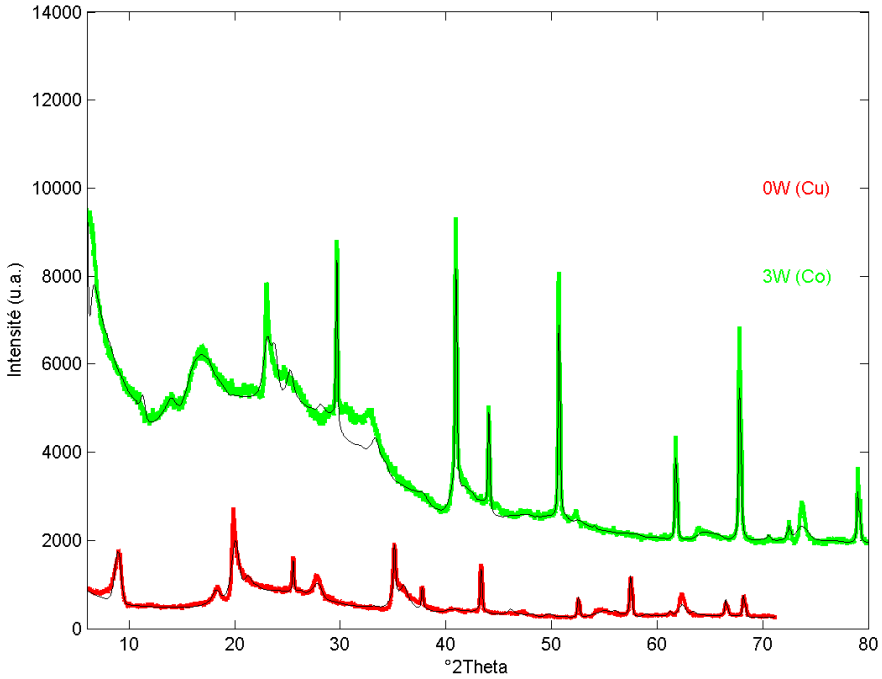
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.750	2.250	0.250
moyenne	3.698	2.303	0.298
écart-type	0.091	0.118	0.085



Paramètres de maille :

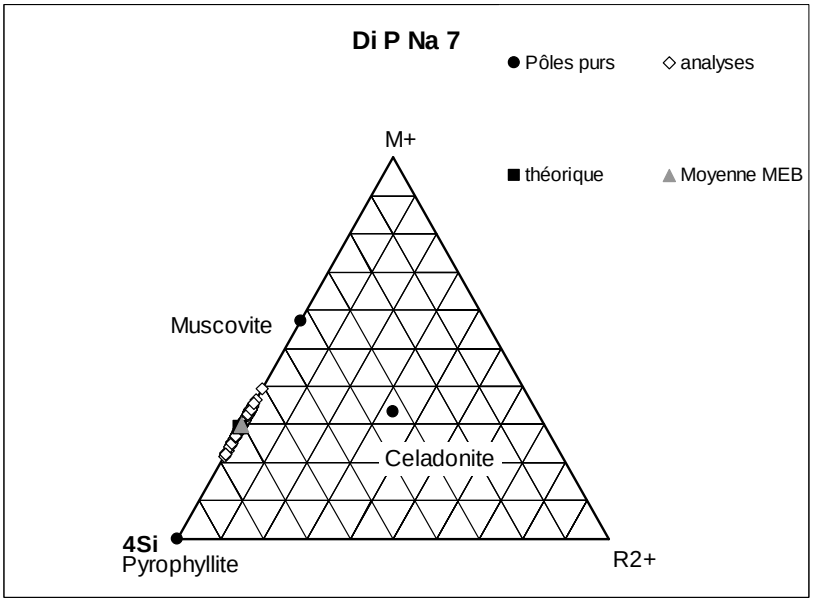
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.198	8.792	9.670	94.053
2W				
3W	5.176	8.926	18.226	92.913



Di P 7

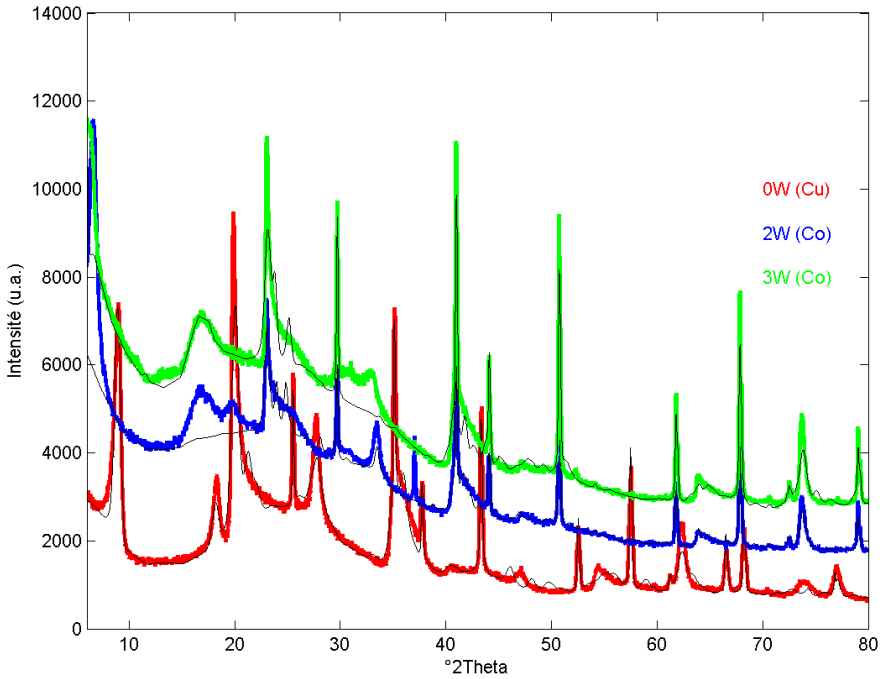
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.625	2.375	0.375
moyenne	3.634	2.359	0.387
écart-type	0.061	0.084	0.088



Paramètres de maille :

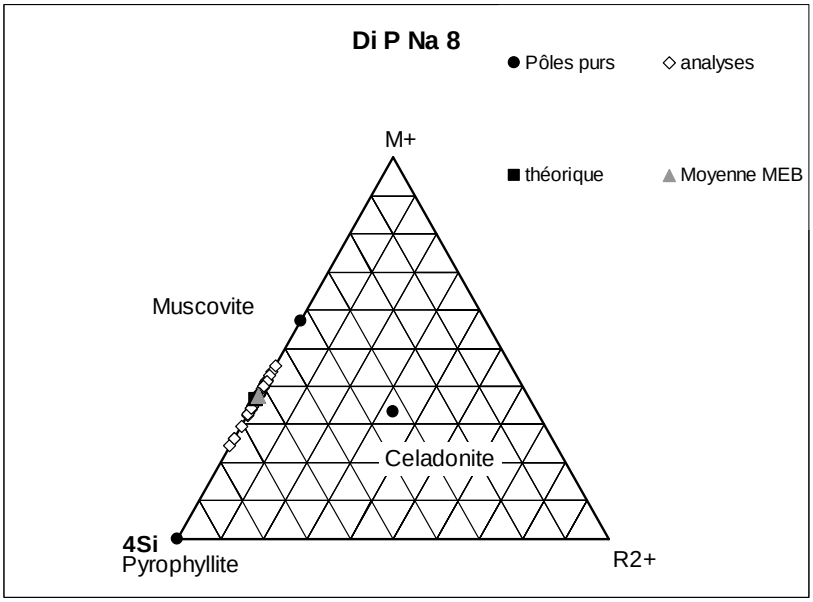
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.197	8.798	9.707	94.002
2W	5.166	8.944	15.629	82.374
3W	5.223	8.941	17.764	93.588



Di P 8

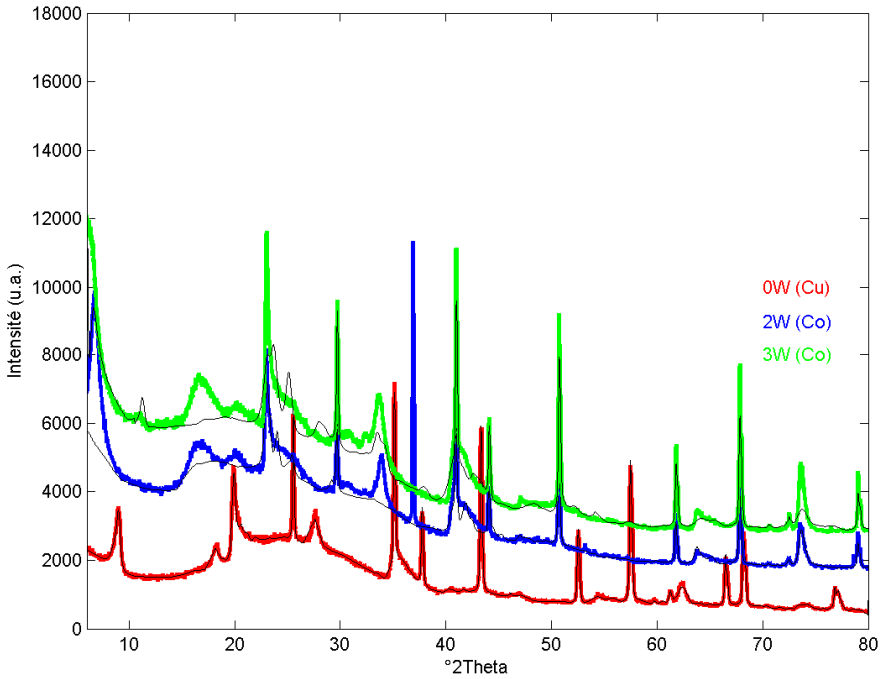
Composition chimique

	Si	Al	Na
théorique	3.500	2.500	0.500
moyenne	3.416	2.609	0.509
écart-type	0.102	0.131	0.098



Paramètres de maille :

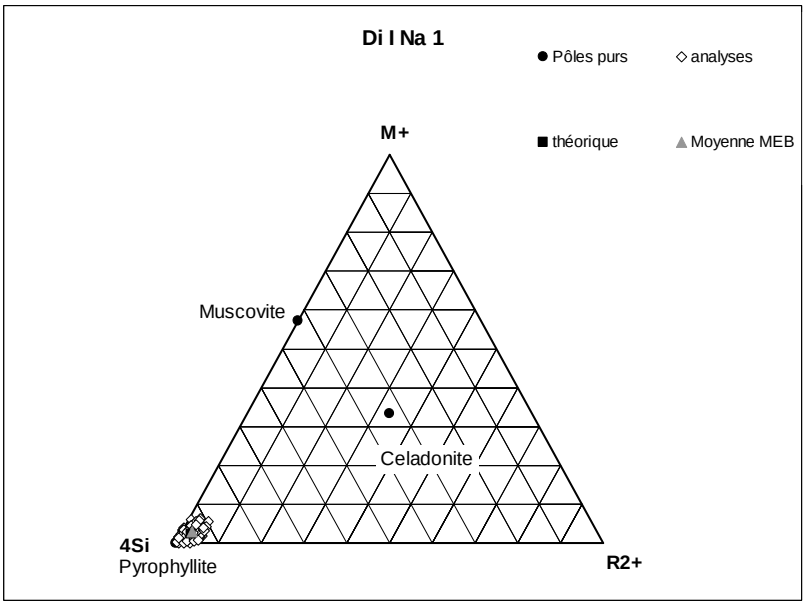
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.198	8.894	9.766	94.370
2W	5.177	8.949	15.199	78.668
3W	5.170	8.954	18.280	93.867



Di I 1

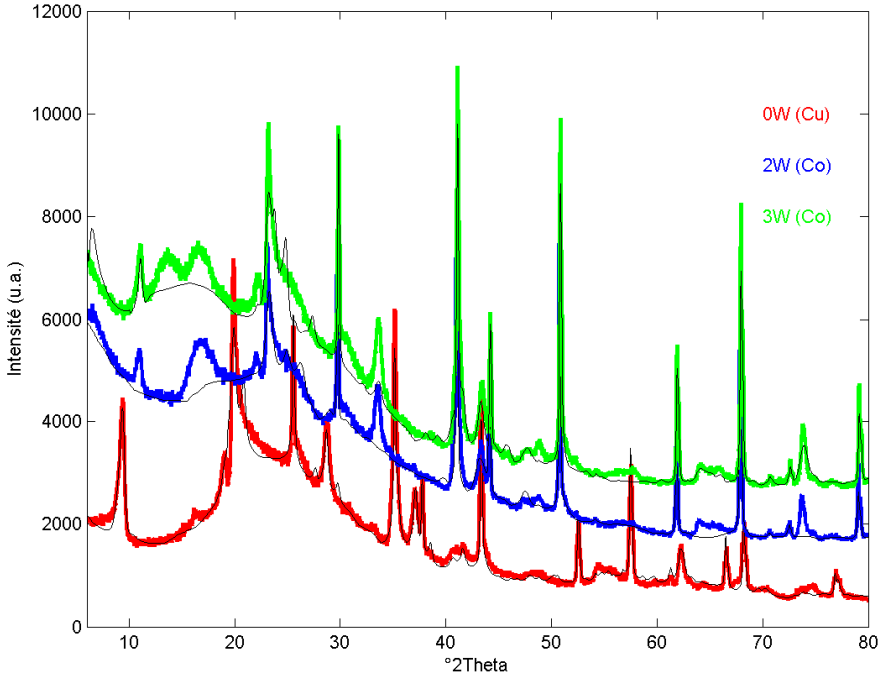
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.975	0.025	0.025
moyenne	3.932	2.064	0.025	0.029
écart-type	0.057	0.073	0.016	0.016



Paramètres de maille :

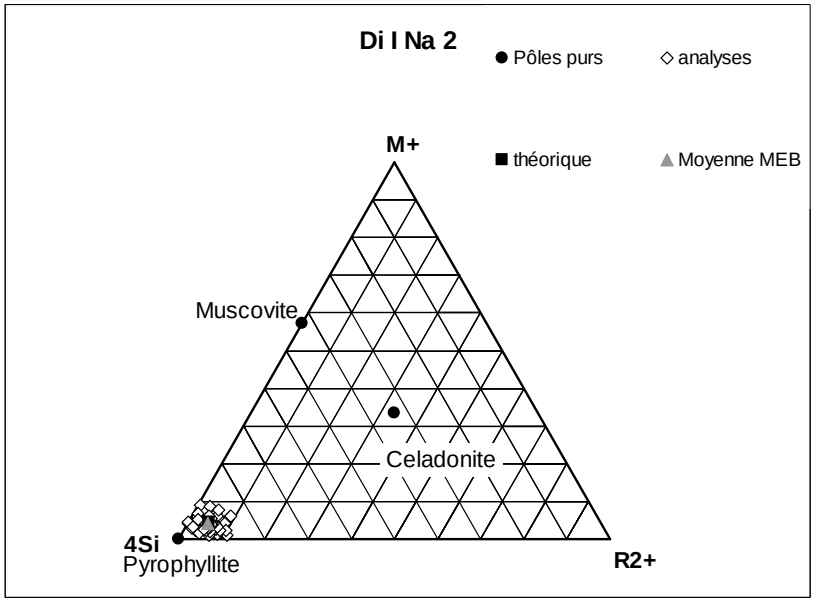
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.174	8.916	9.557	99.455
2W	5.283	8.246	14.861	74.841
3W	5.171	8.952	18.799	95.961



Di I 2

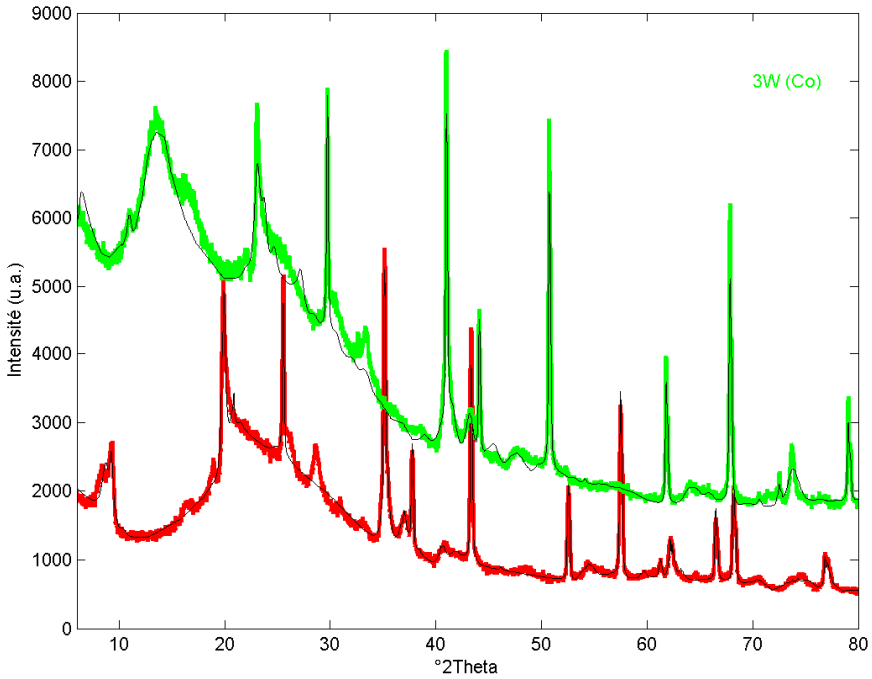
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.950	0.050	0.050
moyenne	3.957	2.009	0.049	0.044
écart-type	0.078	0.103	0.029	0.021



Paramètres de maille :

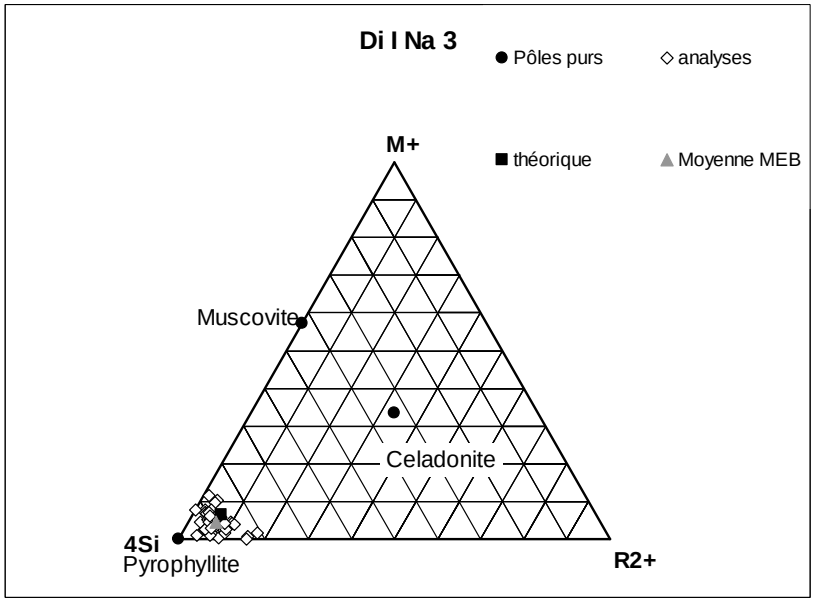
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.173	8.907	9.621	99.389
2W				
3W	5.179	8.937	18.885	96.120



Di I 3

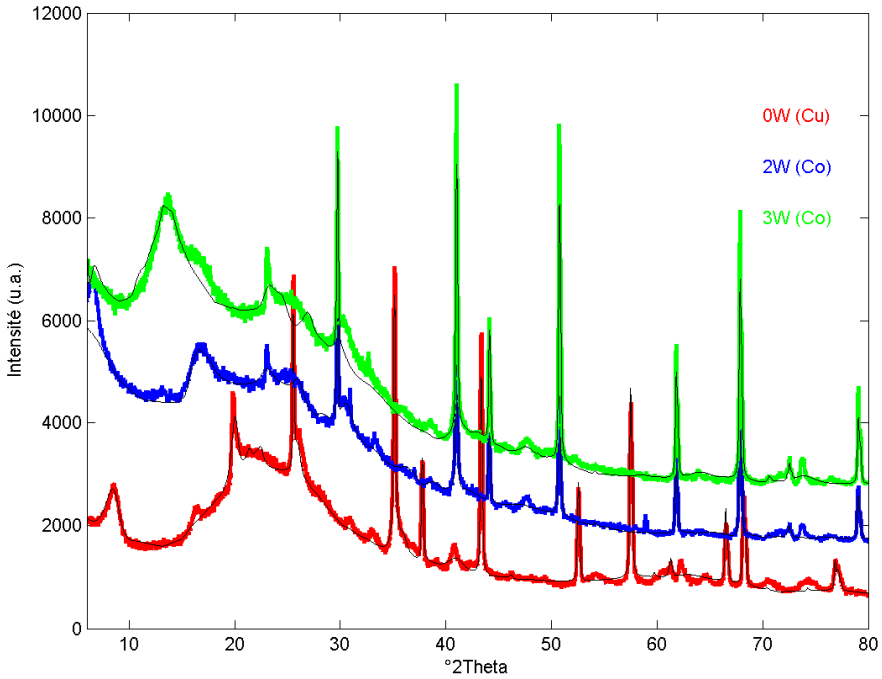
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.925	0.075	0.075
moyenne	3.976	1.968	0.072	0.050
écart-type	0.059	0.079	0.041	0.029



Paramètres de maille :

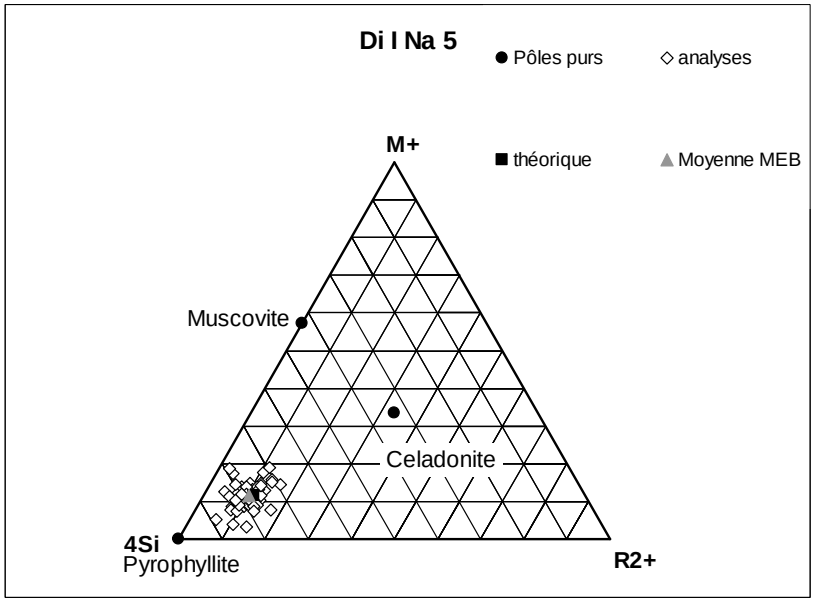
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.116	8.803	10.015	94.295
2W	5.392	8.739	14.087	74.452
3W	5.184	8.916	19.187	96.975



Di I 5

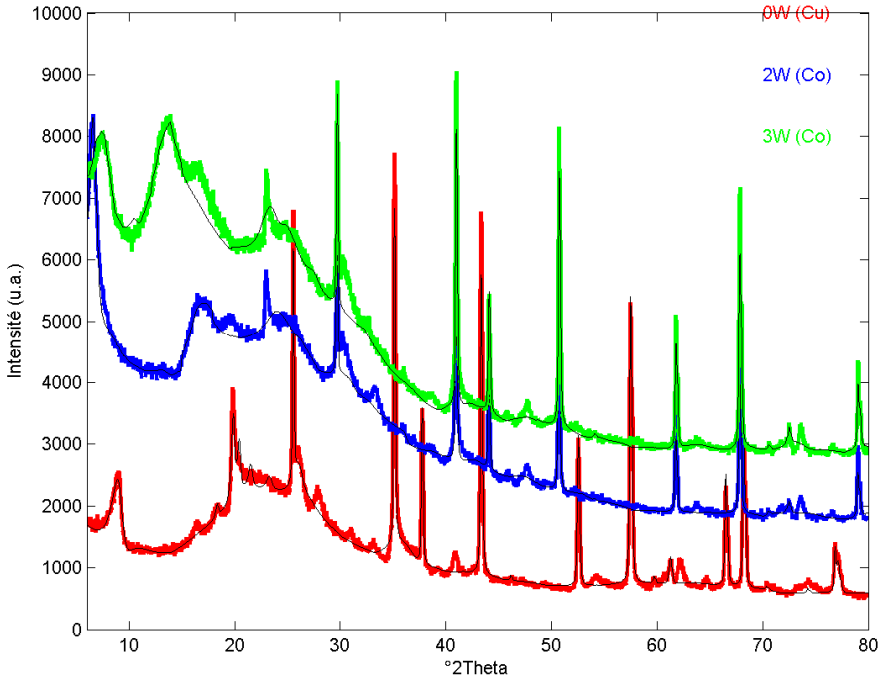
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.850	0.150	0.150
moyenne	4.000	1.861	0.133	0.148
écart-type	0.076	0.093	0.041	0.047



Paramètres de maille :

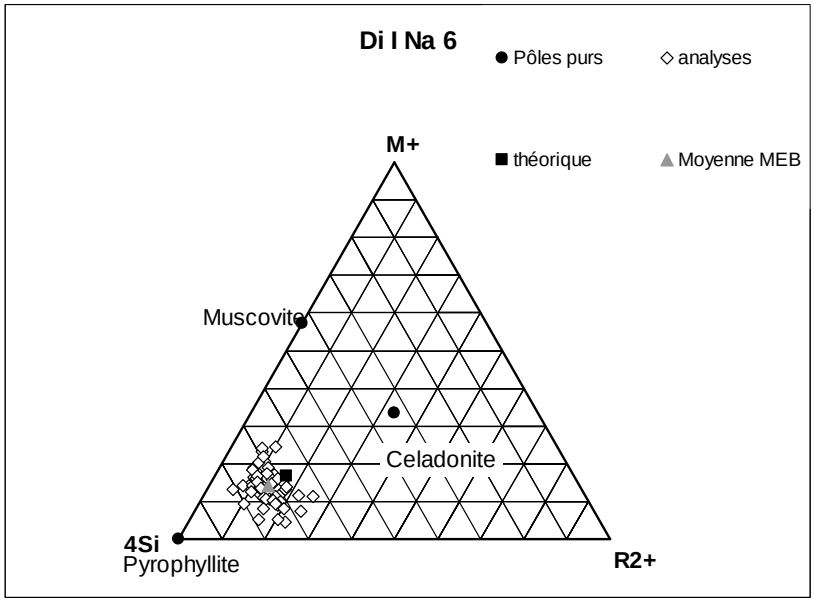
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	4.994	8.910	9.696	96.877
2W	5.344	8.269	16.588	70.424
3W	5.108	9.046	19.896	93.956



Di I 6

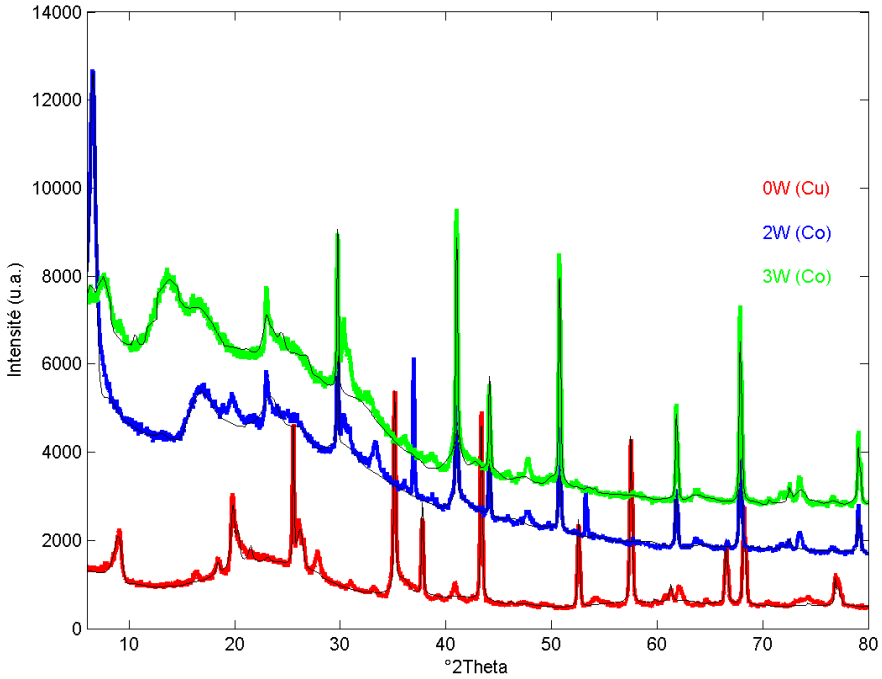
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.750	0.250	0.250
moyenne	4.038	1.757	0.189	0.199
écart-type	0.074	0.101	0.066	0.064



Paramètres de maille :

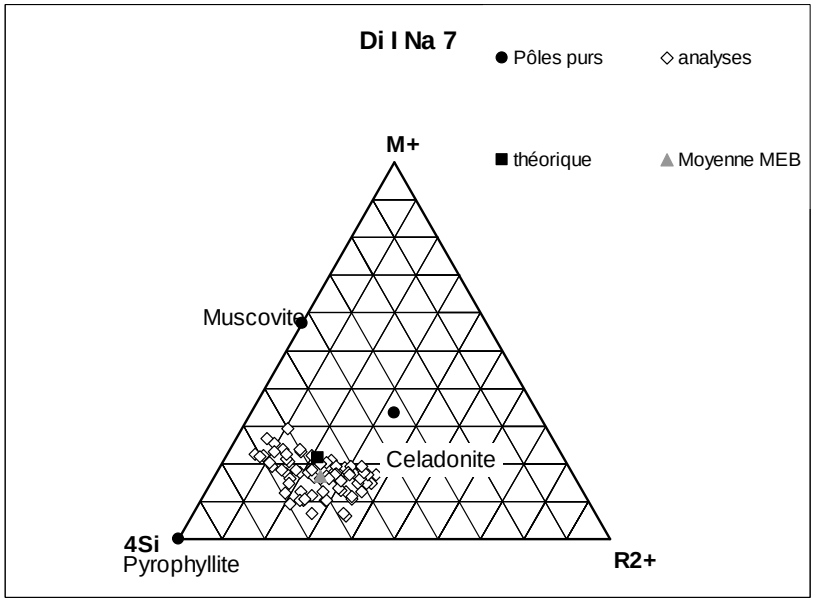
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.020	8.921	9.651	96.303
2W	5.470	8.600	16.887	69.059
3W	5.244	8.971	19.563	95.318



Di I 7

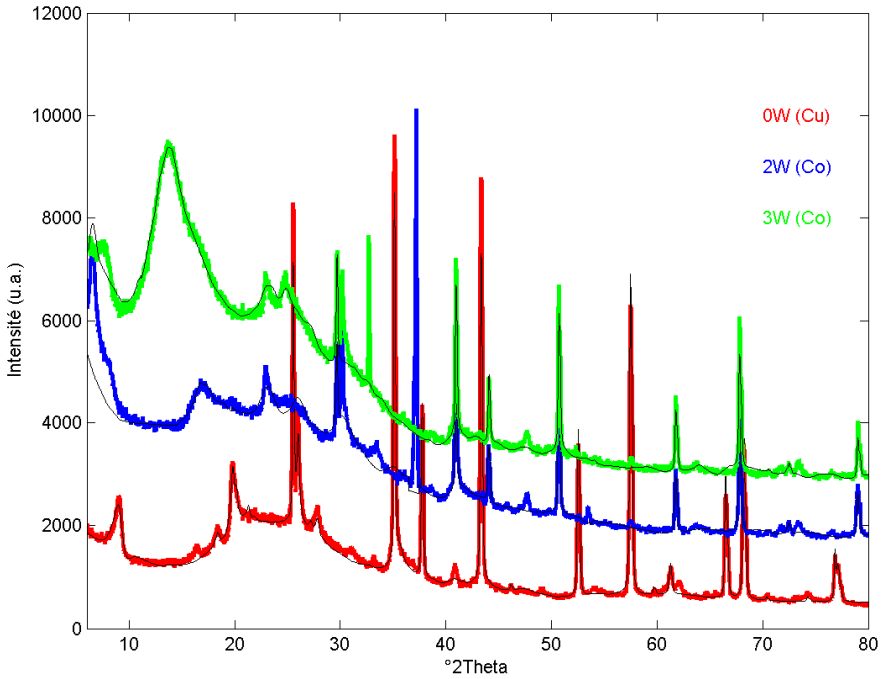
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.625	0.375	0.375
moyenne	3.947	1.692	0.427	0.284
écart-type	0.076	0.141	0.186	0.080



Paramètres de maille :

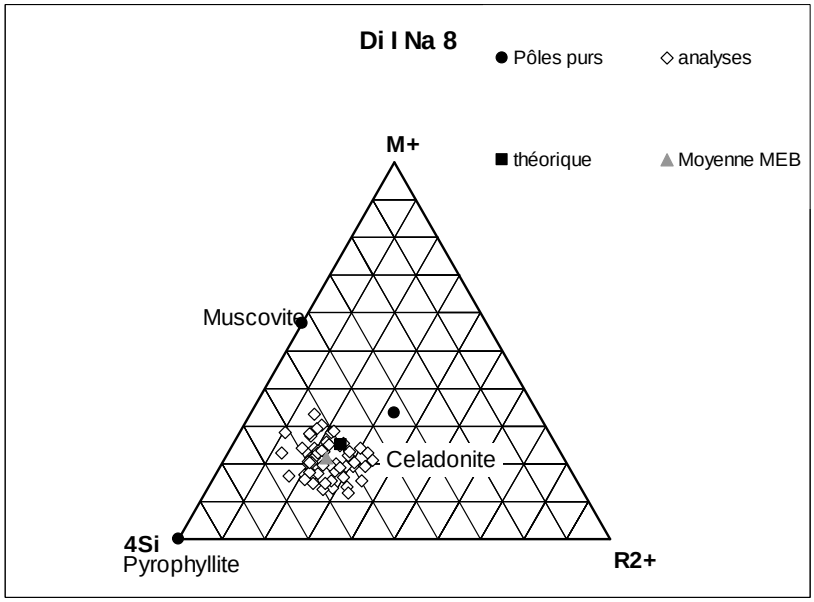
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.078	8.932	9.661	96.721
2W	5.474	8.658	15.764	71.424
3W	5.036	9.018	19.176	96.903



Di I 8

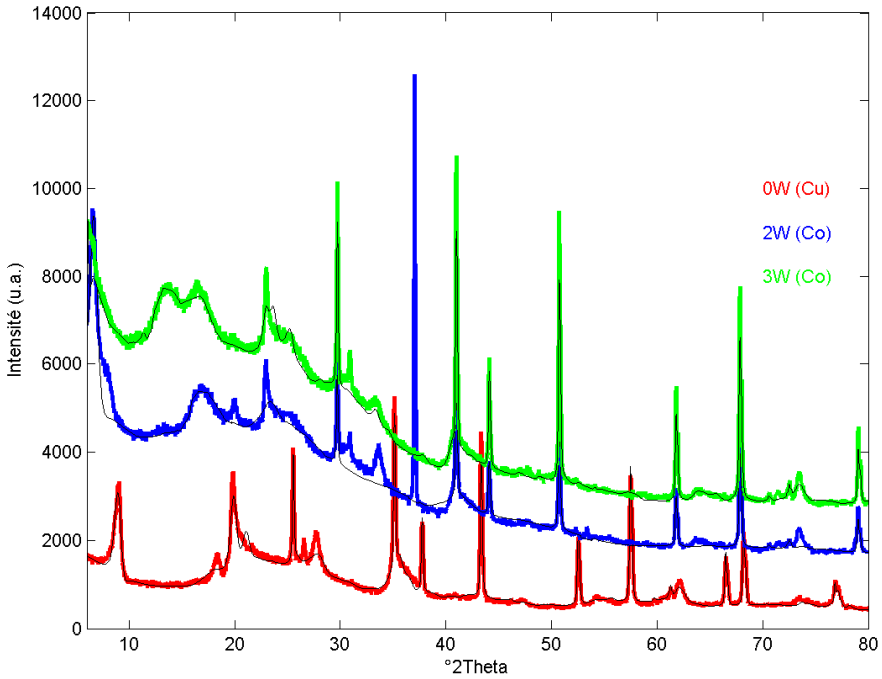
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.500	0.500	0.500
moyenne	3.907	1.720	0.416	0.381
écart-type	0.087	0.160	0.144	0.115



Paramètres de maille :

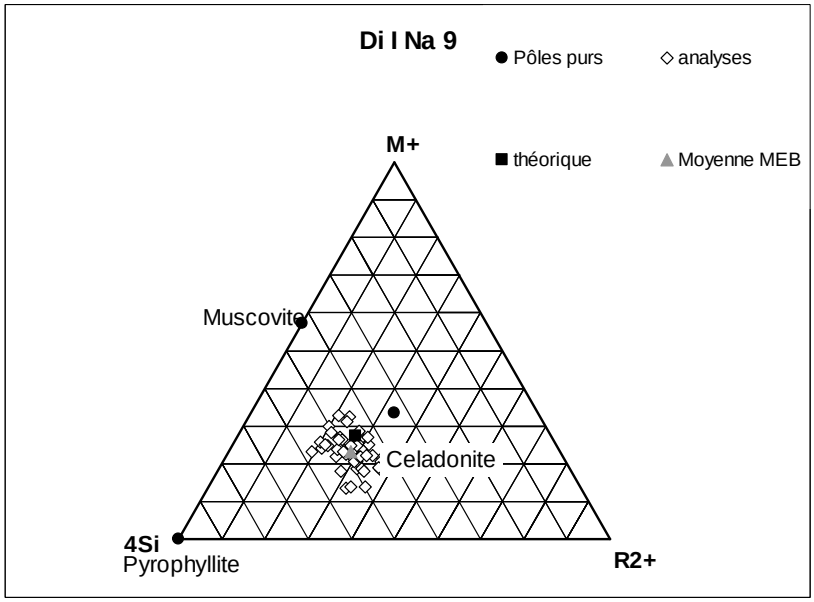
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.211	8.895	9.815	95.190
2W	5.184	8.773	17.479	63.044
3W	5.186	8.979	18.076	92.946



Di I 9

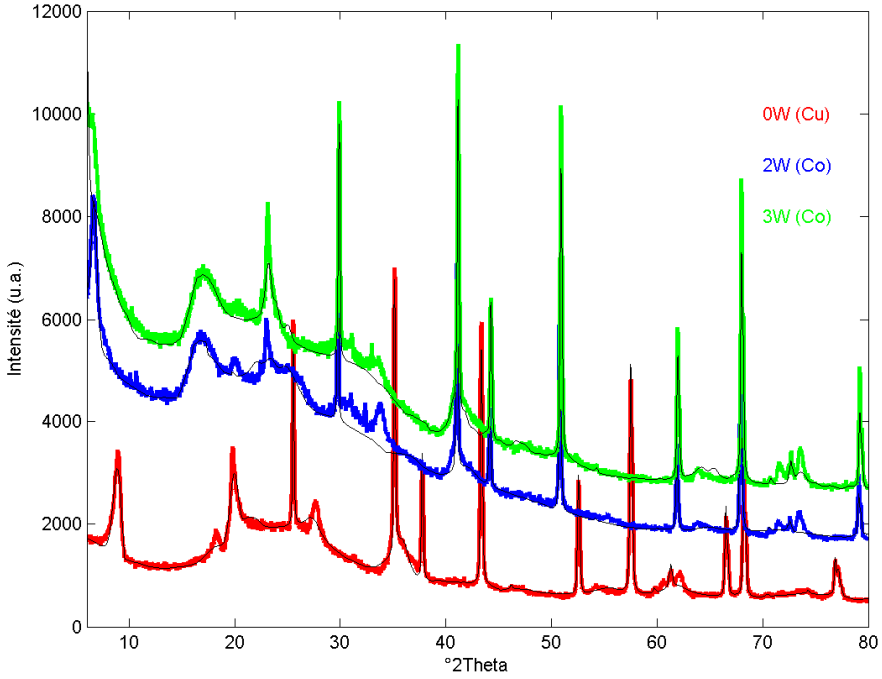
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	4.000	1.400	0.600	0.600
moyenne	3.941	1.544	0.570	0.465
écart-type	0.107	0.167	0.159	0.116



Paramètres de maille :

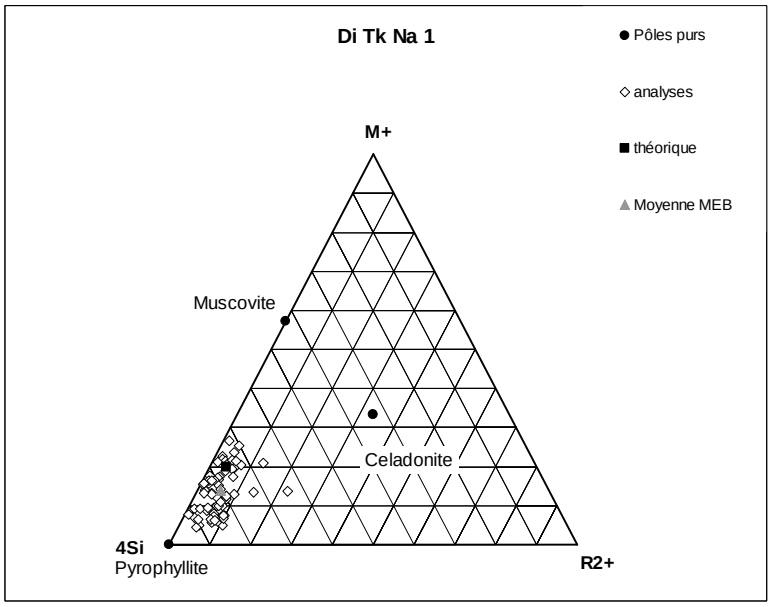
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.276	8.786	9.556	92.708
2W	5.707	8.356	17.053	66.268
3W	5.255	8.952	17.794	94.111



Di Tk 1

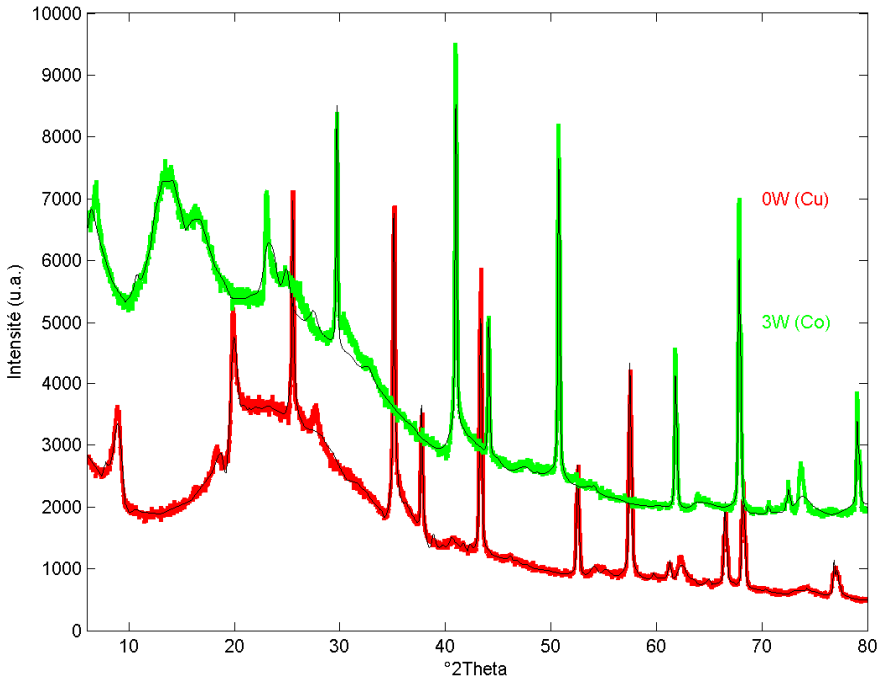
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	3.800	2.150	0.050	0.250
moyenne	3.816	2.146	0.068	0.164
écart-type	0.113	0.154	0.048	0.081



Paramètres de maille :

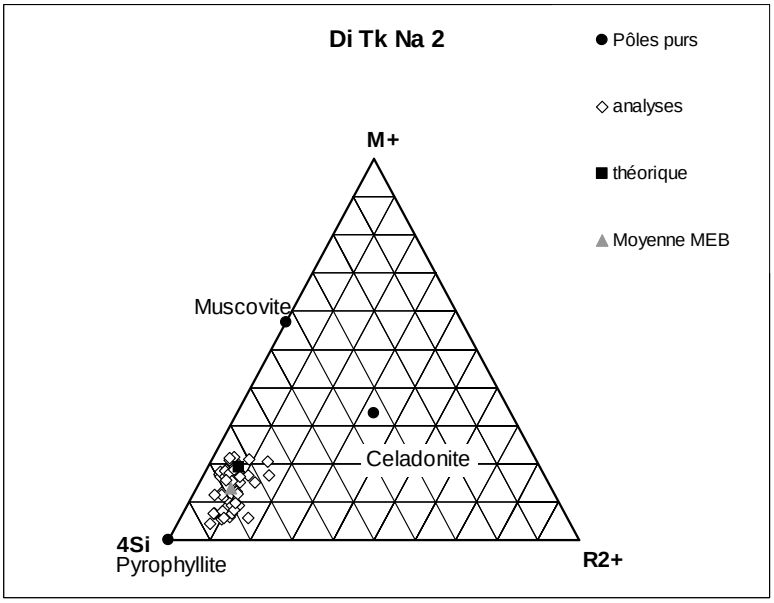
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.181	8.771	9.552	99.061
2W				
3W	5.186	8.948	19.073	93.595



Di Tk 2

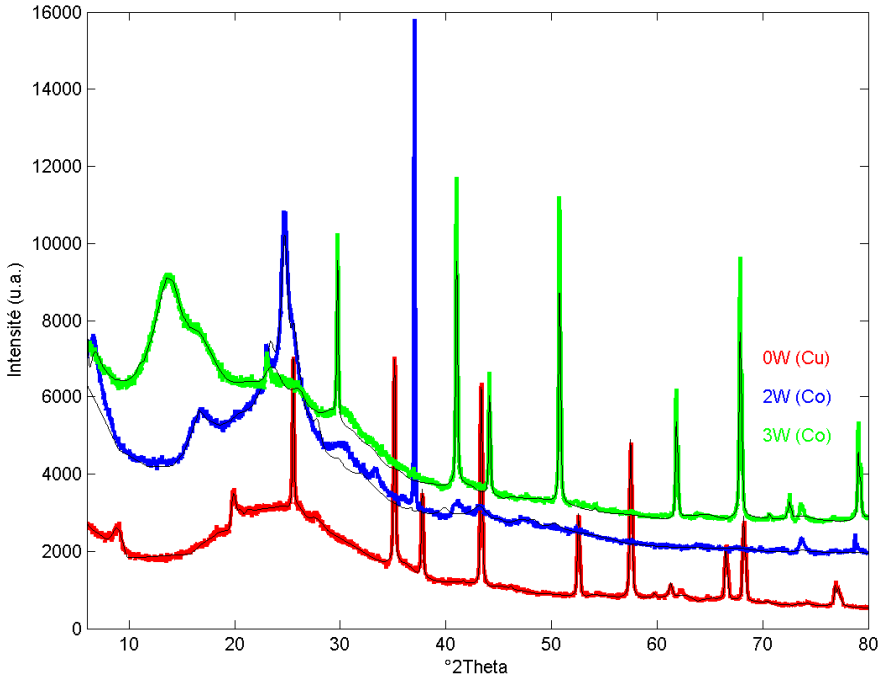
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	3.850	2.050	0.100	0.250
moyenne	3.888	2.026	0.102	0.168
écart-type	0.115	0.156	0.052	0.083



Paramètres de maille :

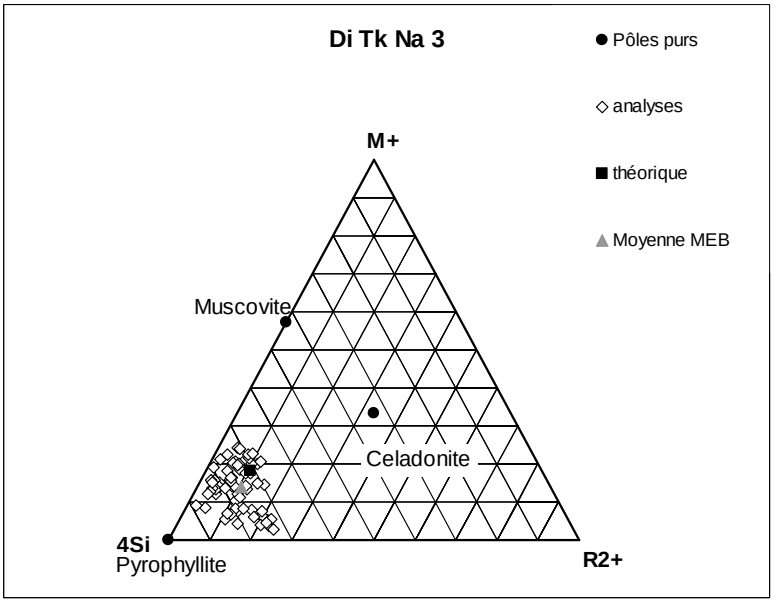
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.206	8.621	9.621	95.534
2W	5.310	8.504	15.489	85.048
3W	5.160	8.946	18.952	86.797



Di Tk 3

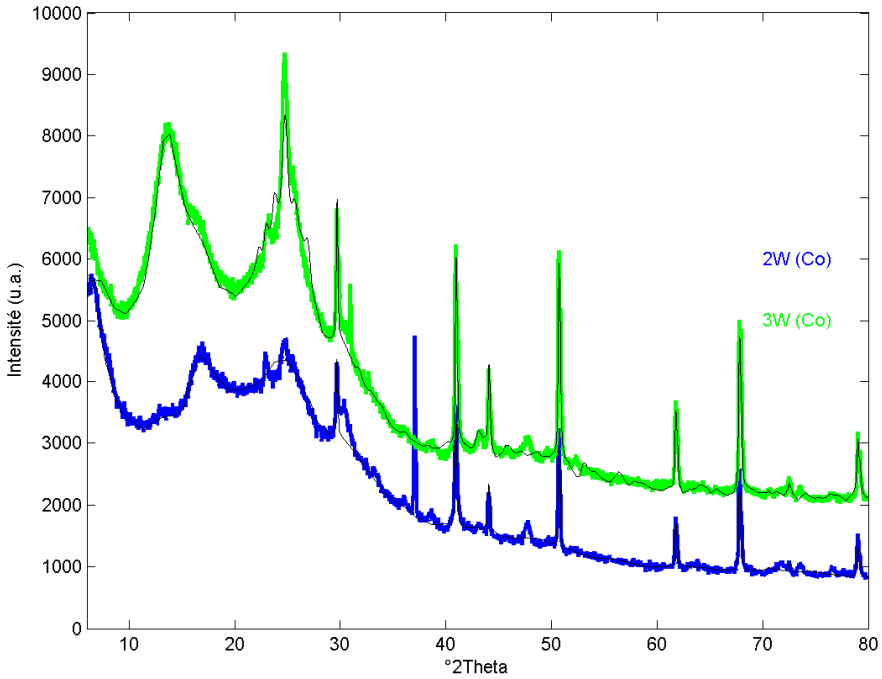
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	3.900	1.950	0.150	0.250
moyenne	3.908	1.971	0.138	0.179
écart-type	0.098	0.144	0.086	0.085



Paramètres de maille :

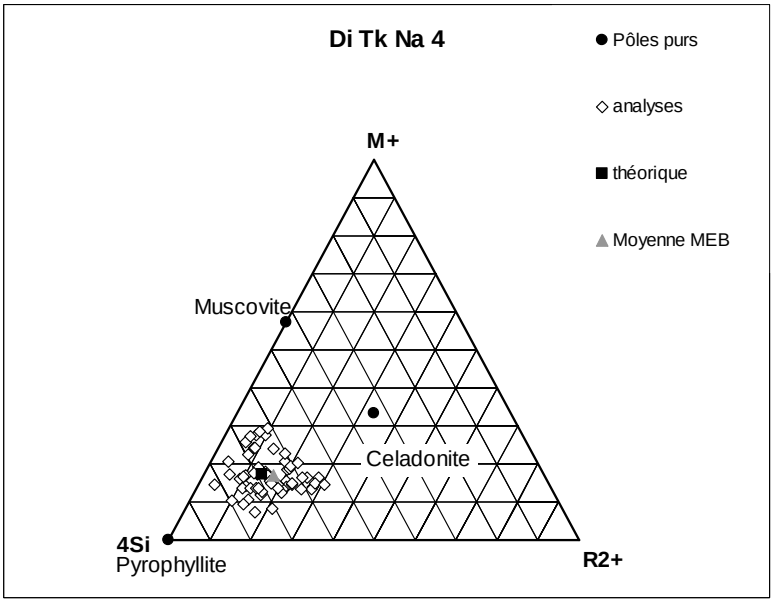
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W				
2W	5.204	8.264	15.748	76.814
3W	4.914	9.245	18.729	101.420



Di Tk 4

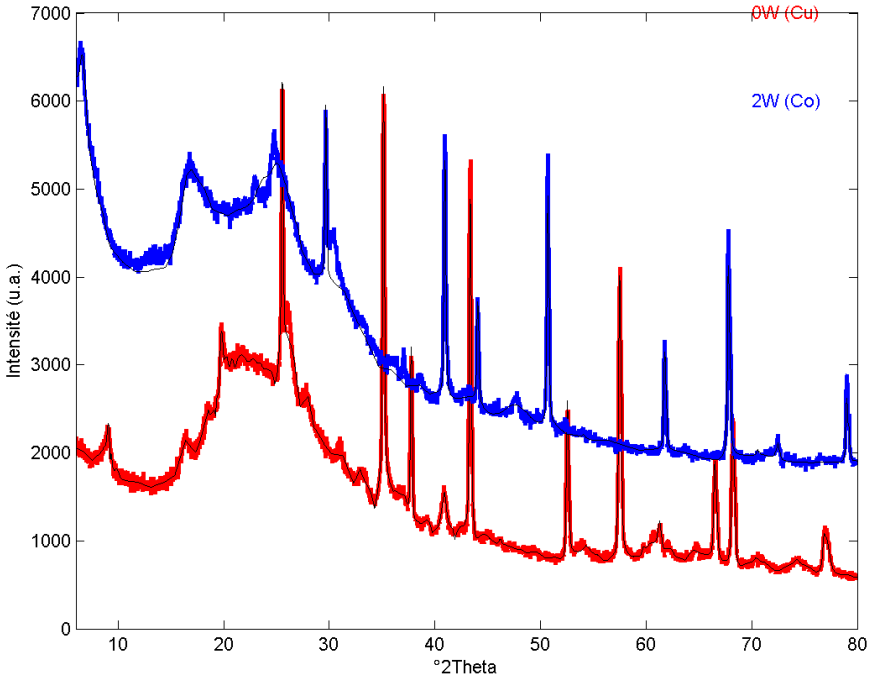
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Na
théorique	3.950	1.850	0.200	0.250
moyenne	3.919	1.854	0.254	0.253
écart-type	0.113	0.199	0.169	0.097



Paramètres de maille :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.161	8.946	9.568	100.313
2W	5.252	8.231	15.876	76.939
3W				

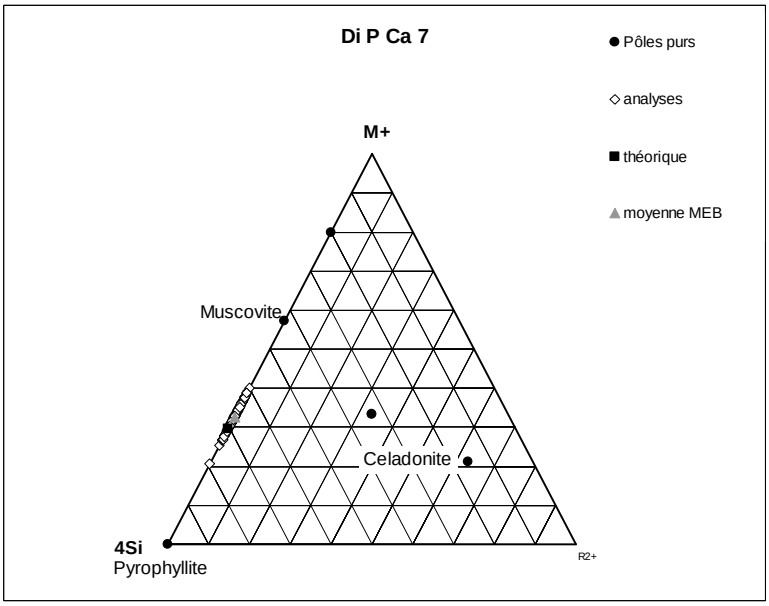


3.2. Ca-smectites

Di P Ca 7

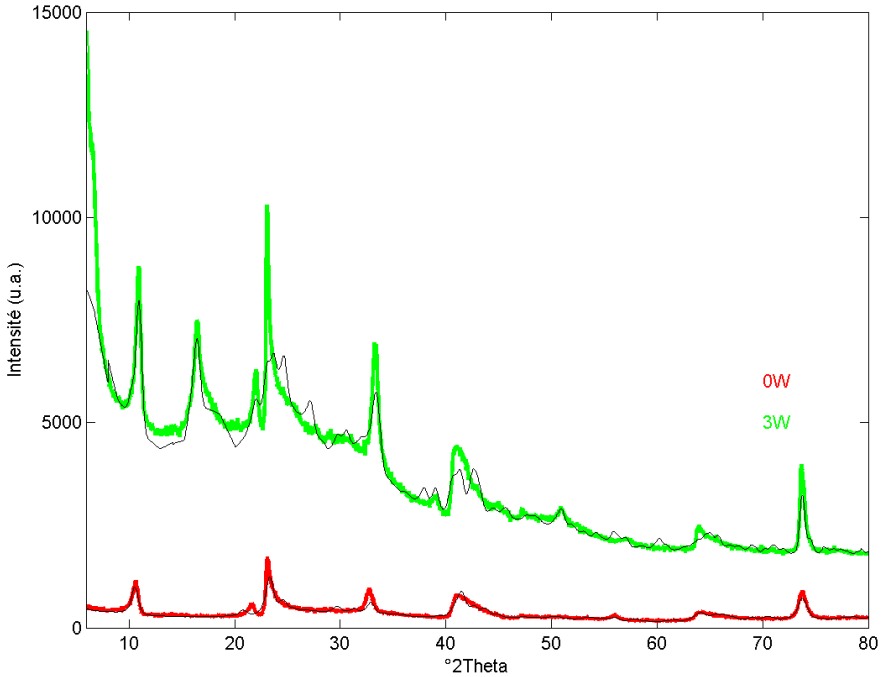
Composition chimique

	Si	Al	Ca
théorique	3.625	2.375	0.190
moyenne	3.523	2.494	0.213
écart-type	0.044	0.049	0.031



Paramètres de maille :

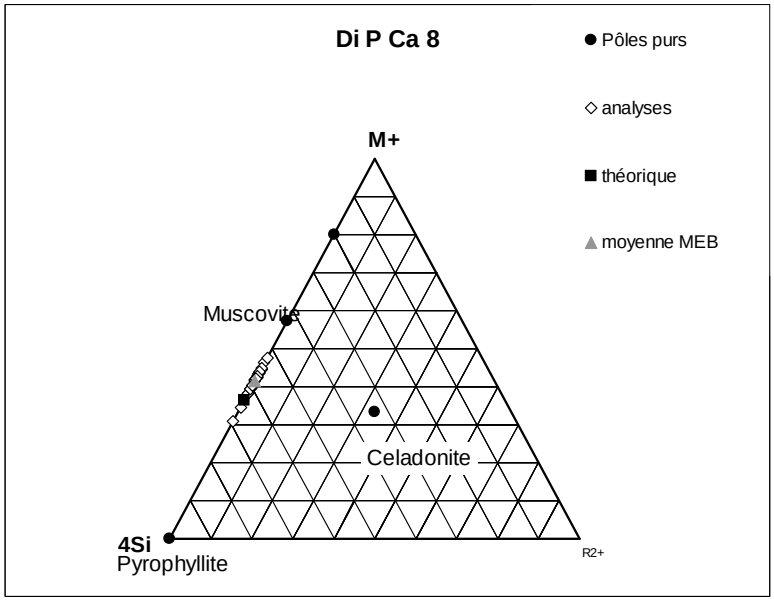
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.193	8.944	10.088	96.627
3W	5.166	8.931	18.782	96.043



Di P Ca 8

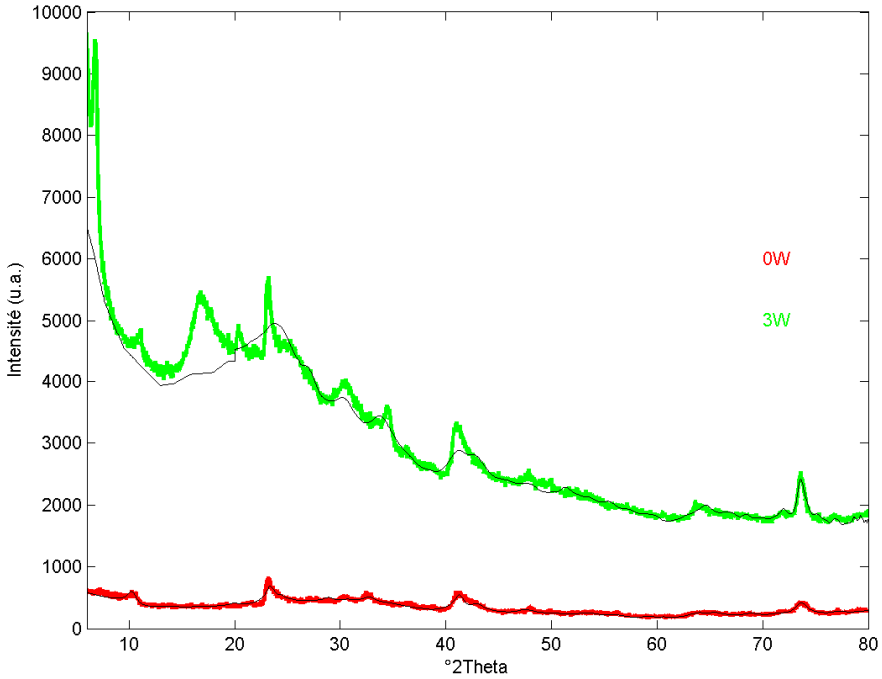
Composition chimique

	Si	Al	Ca
théorique	3.500	2.500	0.250
moyenne	3.168	2.917	0.288
écart-type	0.151	0.196	0.035



Paramètres de maille :

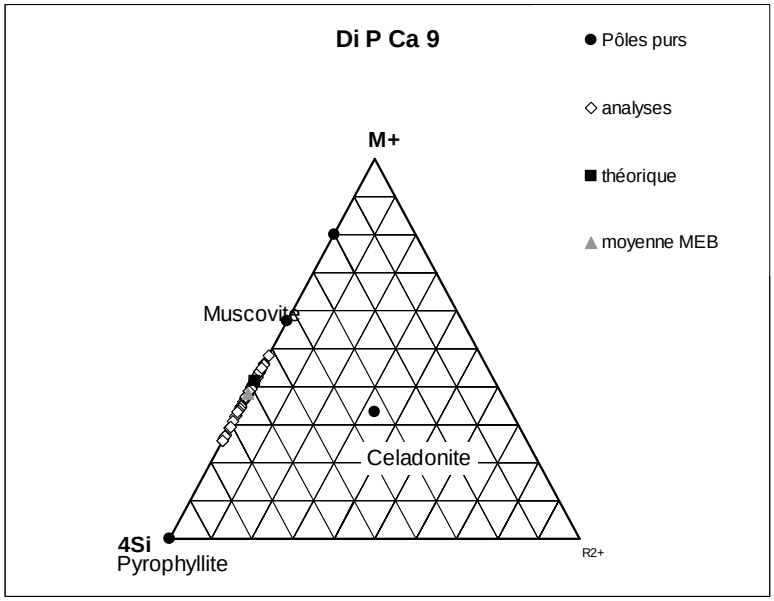
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.190	9.040	10.519	97.697
3W	5.177	8.955	18.770	97.352



Di P Ca 9

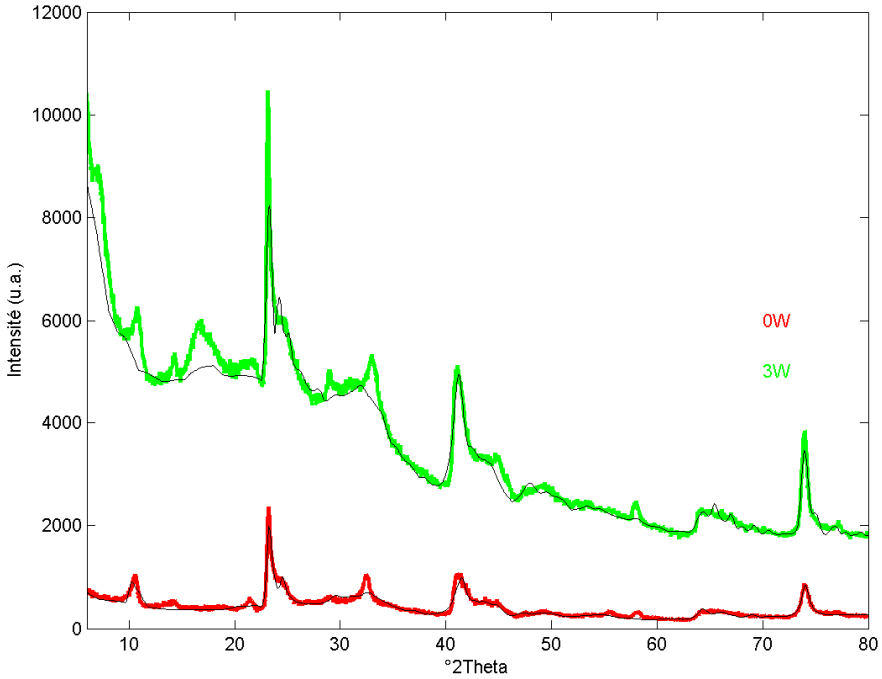
Composition chimique

	Si	Al	Ca
théorique	3.400	2.600	0.300
moyenne	3.171	2.942	0.108
écart-type	0.088	0.109	0.043



Paramètres de maille :

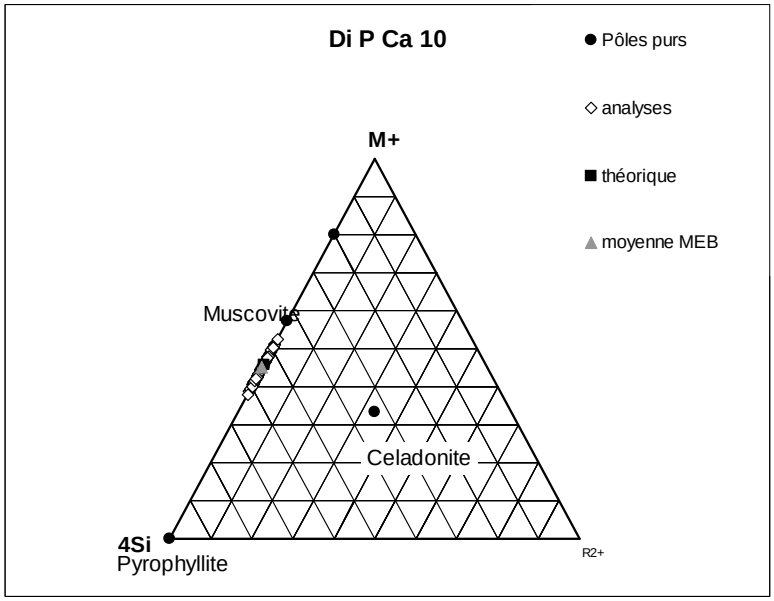
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.167	8.933	10.213	96.530
3W	5.194	8.848	17.207	96.418



Di P Ca 10

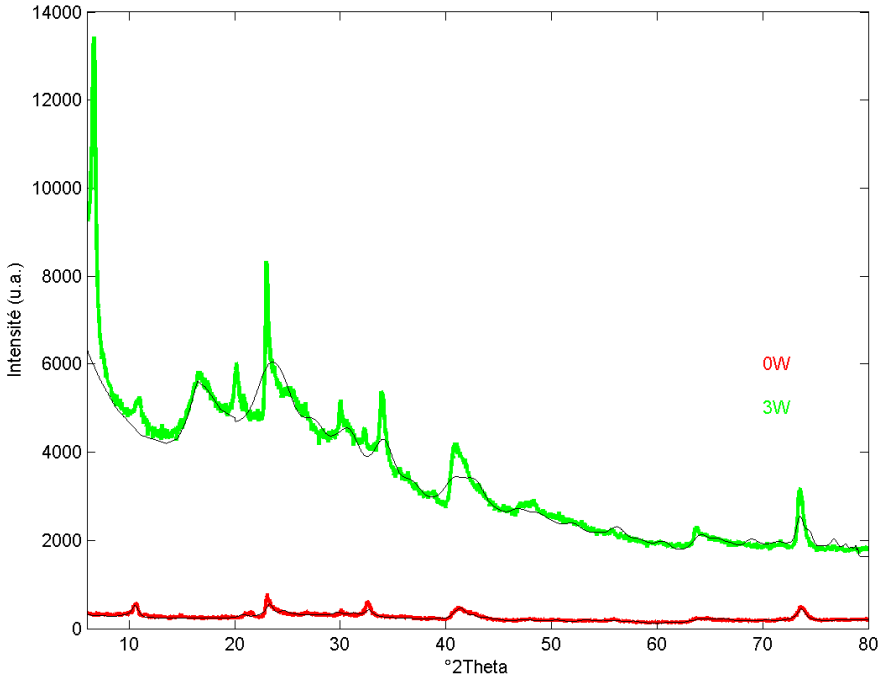
Composition chimique

	Si	Al	Ca
théorique	3.300	2.700	0.350
moyenne	3.343	2.648	0.342
écart-type	0.102	0.134	0.048



Paramètres de maille :

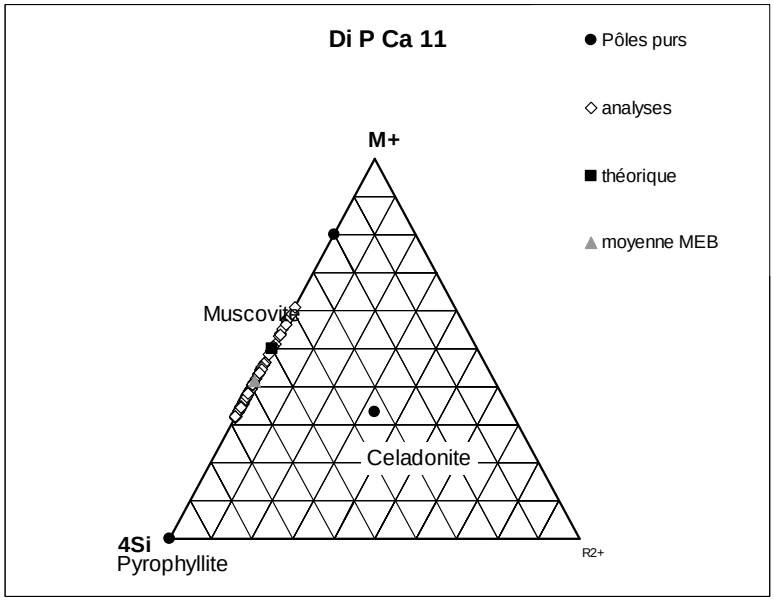
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.204	8.981	10.121	96.106
3W	5.193	8.995	18.541	96.455



Di P Ca 11

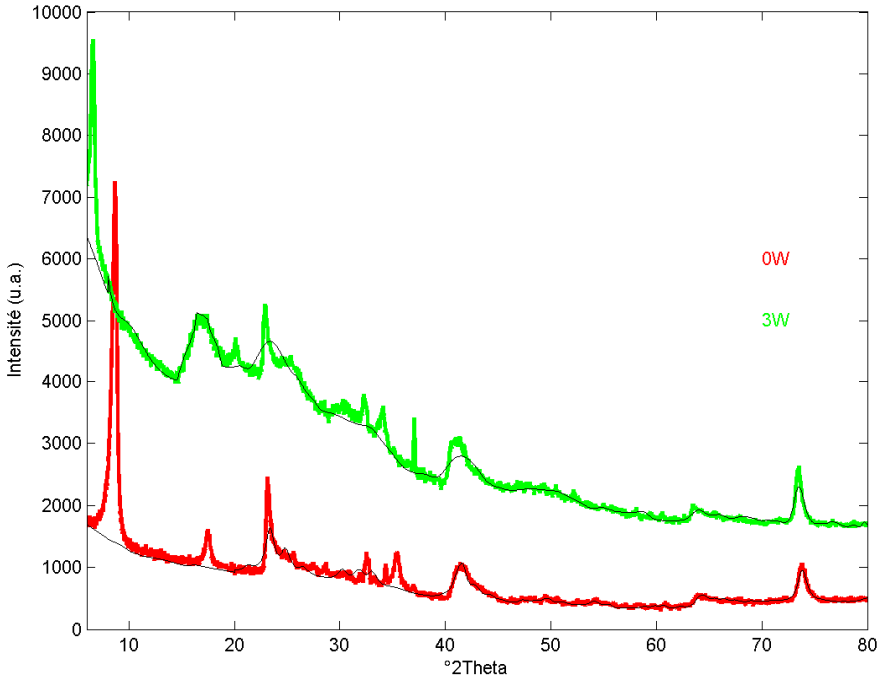
Composition chimique

	Si	Al	Ca
théorique	3.200	2.800	0.400
moyenne	3.319	2.711	0.285
écart-type	0.095	0.095	0.097



Paramètres de maille :

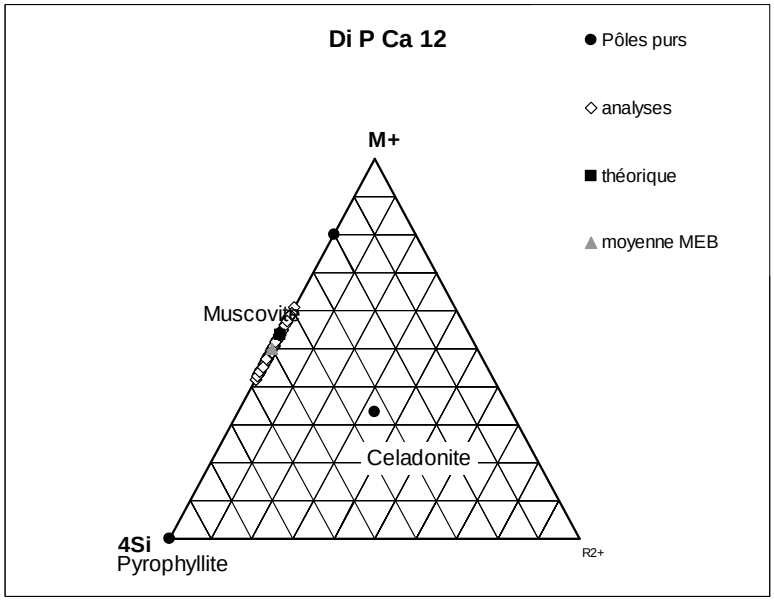
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.199	8.968	9.887	95.848
3W	5.171	8.953	19.110	97.408



Di P Ca 12

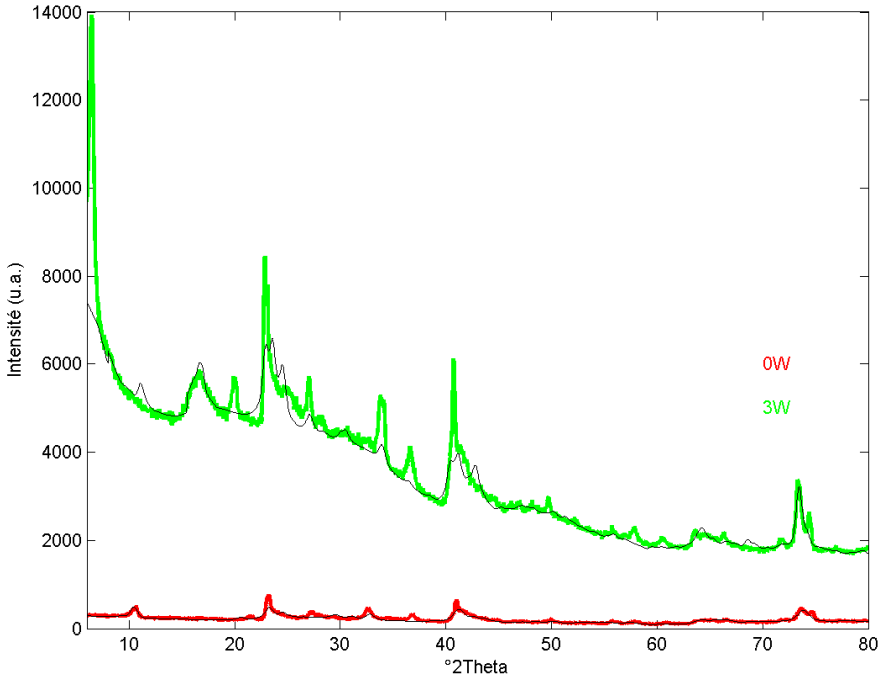
Composition chimique

	Si	Al	Ca
théorique	3.100	2.900	0.450
moyenne	3.243	2.739	0.393
écart-type	0.074	0.069	0.073



Paramètres de maille :

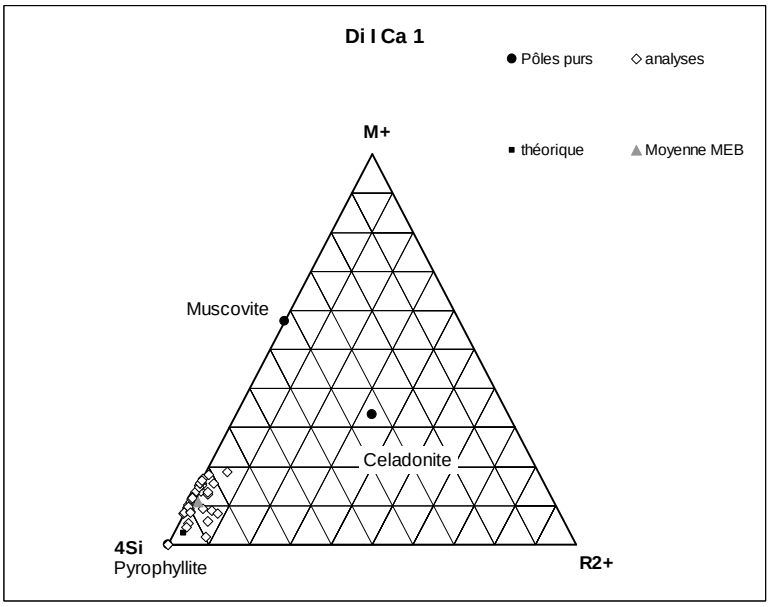
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.171	8.953	10.183	96.836
3W	5.176	8.973	18.573	96.904



Di I Ca 1

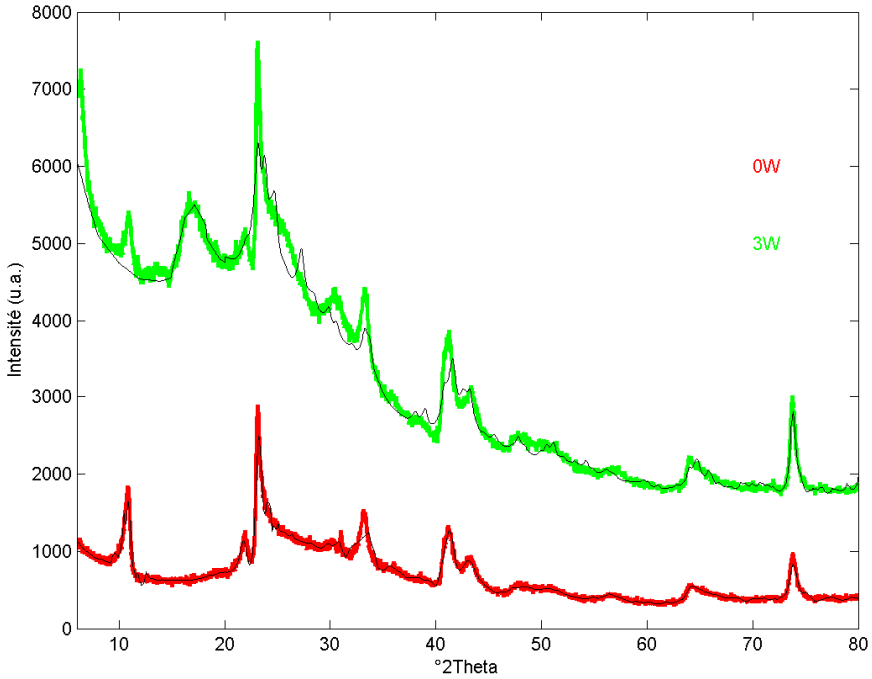
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.975	0.025	0.015
moyenne	3.947	2.015	0.021	0.049
écart-type	0.058	0.078	0.035	0.032



Paramètres de maille :

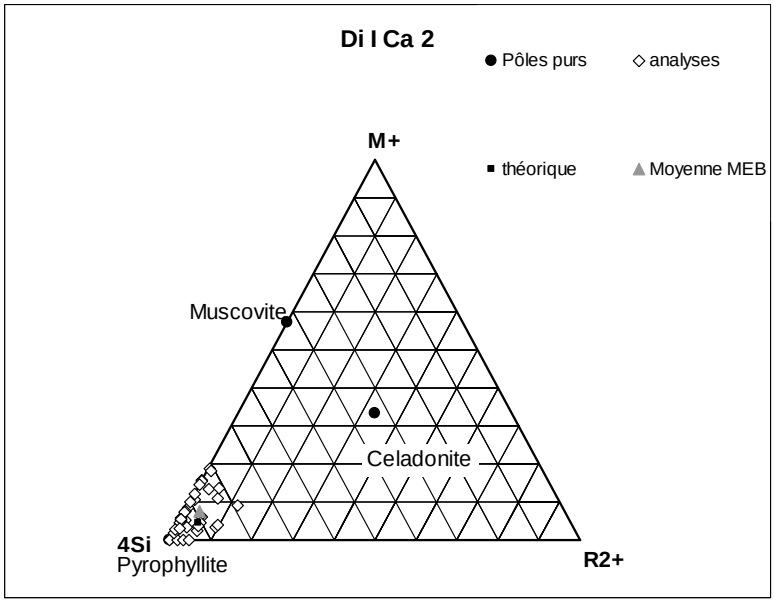
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.168	8.933	9.613	99.106
3W	5.181	8.978	18.951	96.229



Di I Ca 2

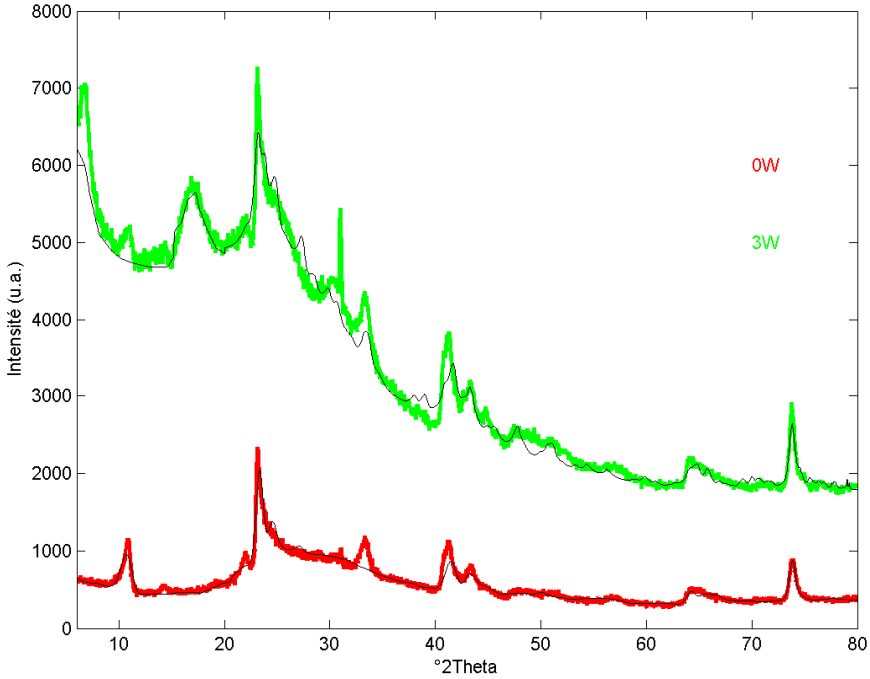
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.950	0.050	0.025
moyenne	3.987	1.963	0.038	0.033
écart-type	0.061	0.088	0.051	0.033



Paramètres de maille :

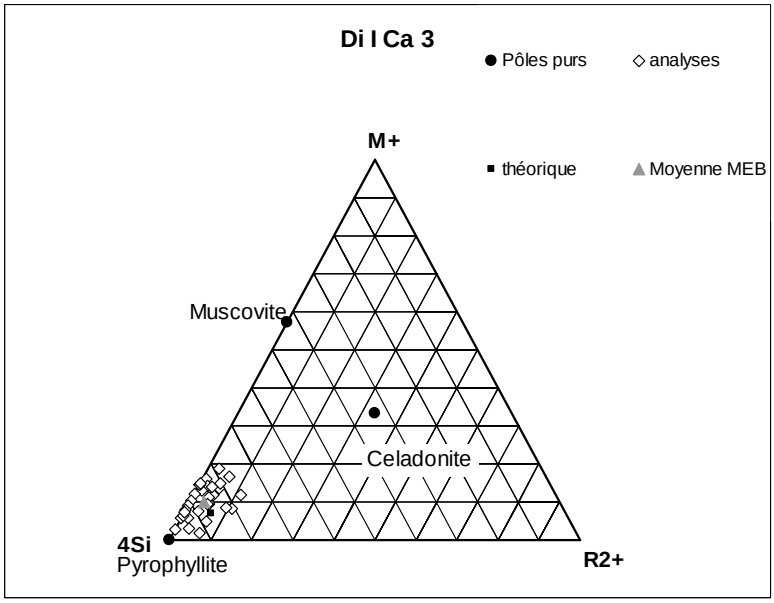
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.188	9.030	9.898	98.848
3W	5.188	9.006	18.994	96.012



Di I Ca 3

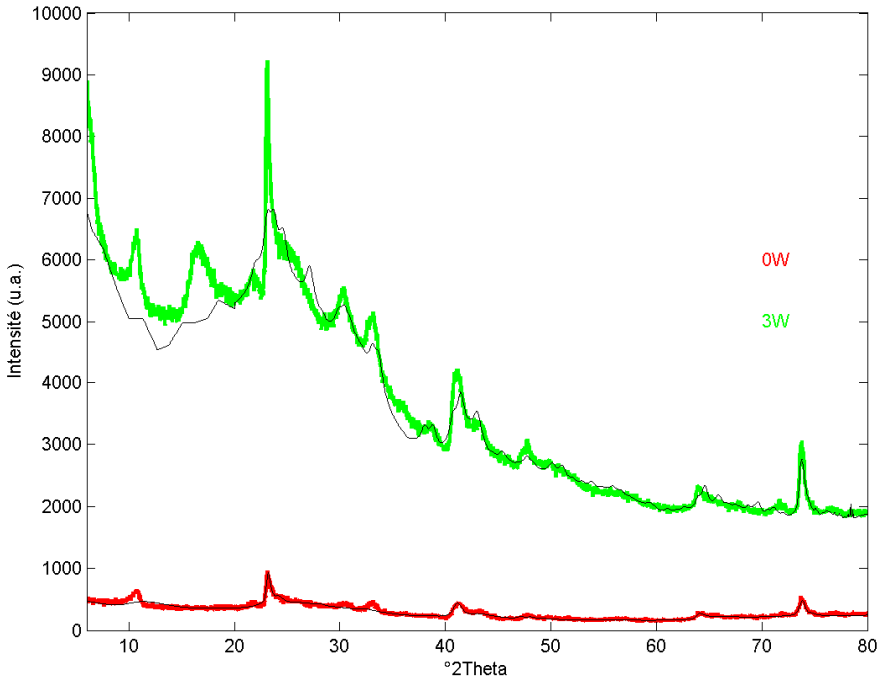
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.925	0.075	0.040
moyenne	3.972	1.974	0.037	0.045
écart-type	0.071	0.091	0.040	0.037



Paramètres de maille :

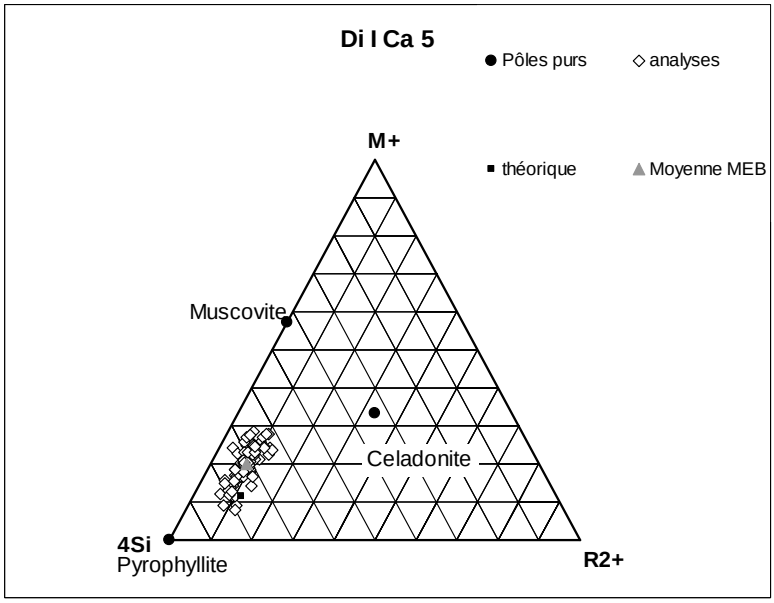
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.161	8.975	10.042	101.246
3W	5.173	8.956	18.990	96.566



Di I Ca 5

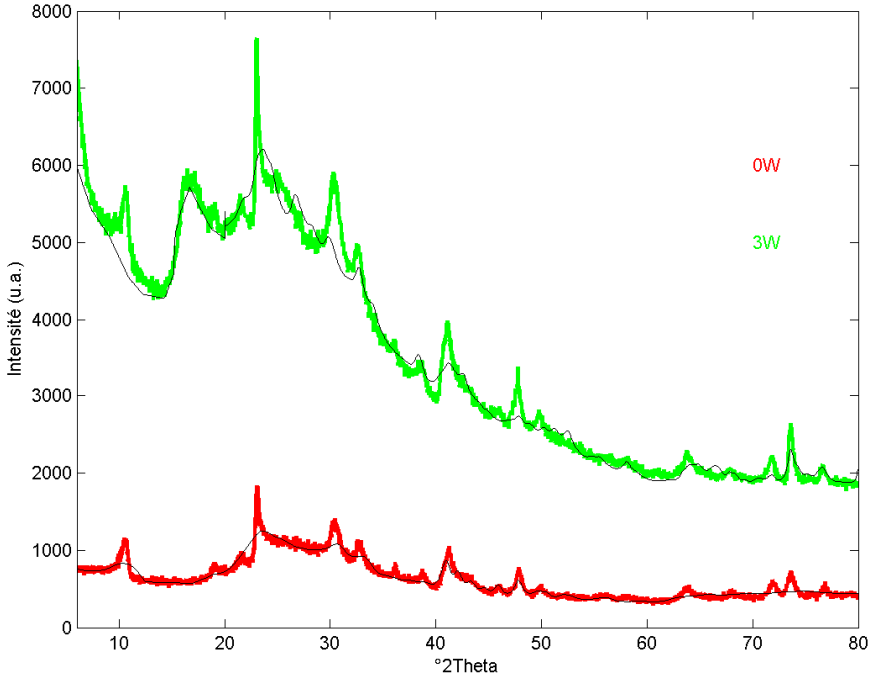
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.850	0.150	0.075
moyenne	3.963	1.883	0.122	0.096
écart-type	0.074	0.083	0.028	0.048



Paramètres de maille :

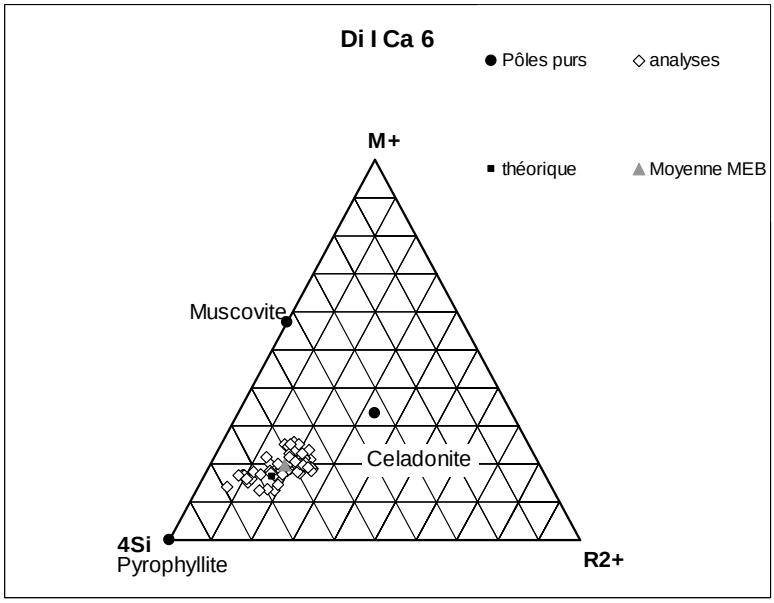
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.315	9.080	9.740	95.573
3W	5.177	8.976	19.278	98.608



Di I Ca 6

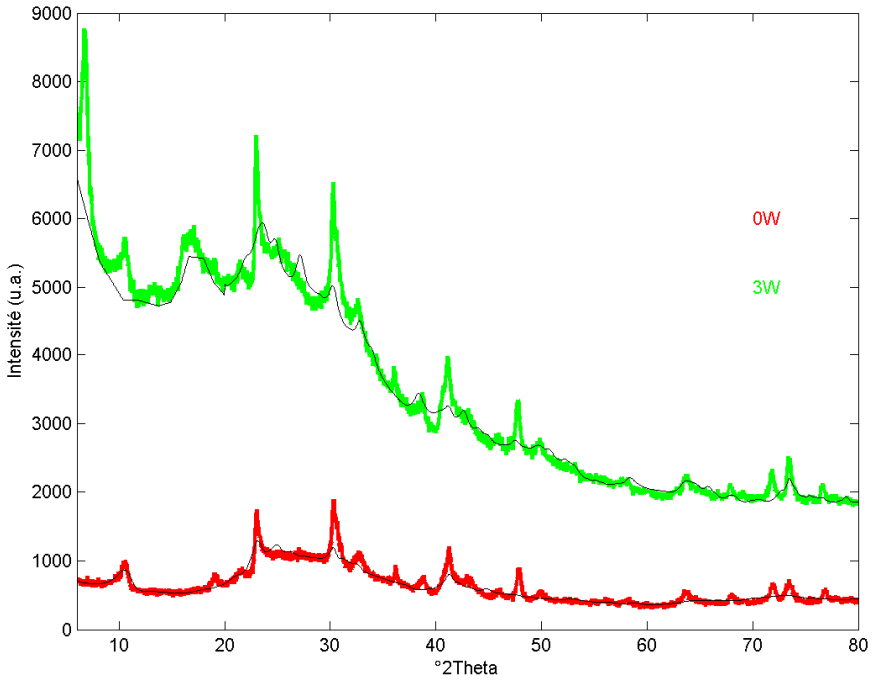
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.750	0.250	0.125
moyenne	3.979	1.729	0.292	0.111
écart-type	0.062	0.064	0.092	0.067



Paramètres de maille :

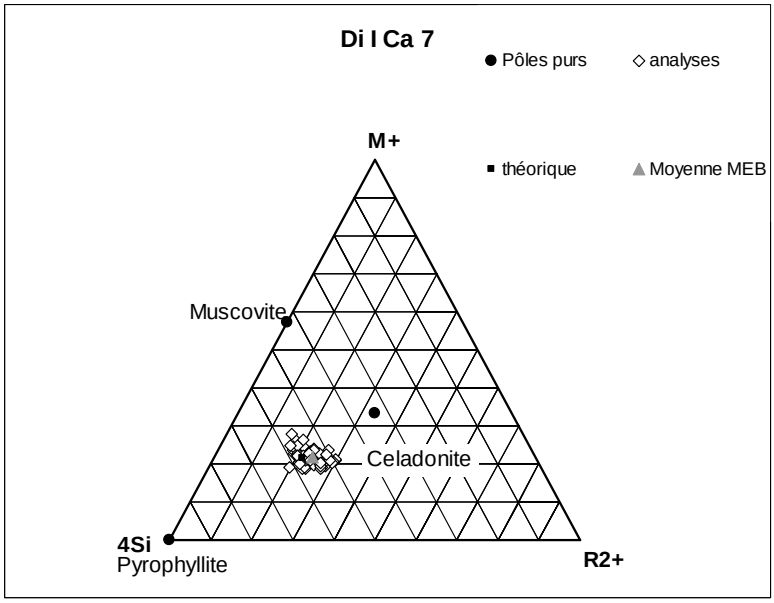
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.229	9.183	10.105	94.817
3W	5.199	9.140	19.468	97.347



Di I Ca 7

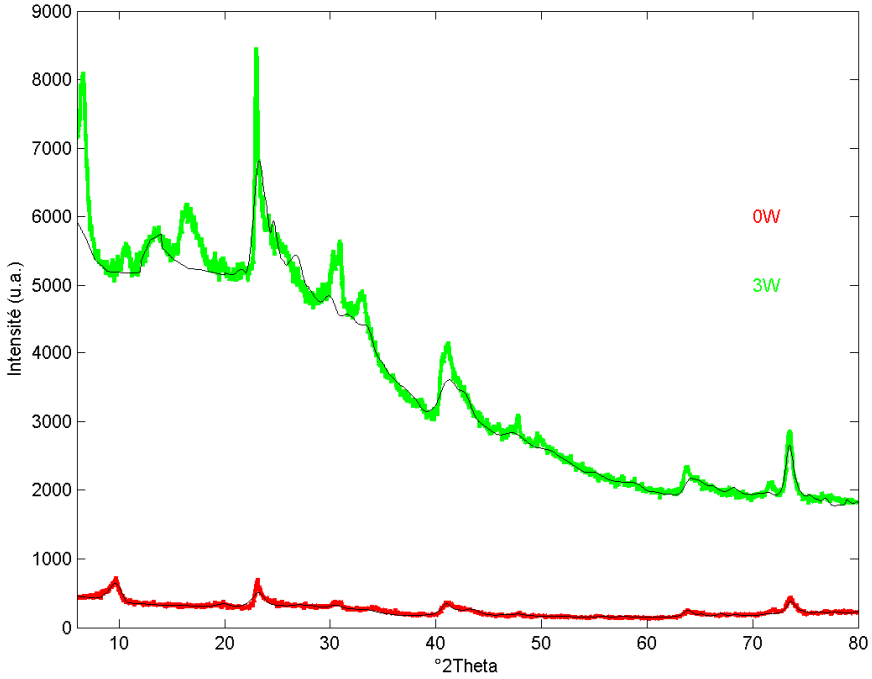
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.625	0.375	0.190
moyenne	3.927	1.681	0.428	0.159
écart-type	0.055	0.073	0.079	0.026



Paramètres de maille :

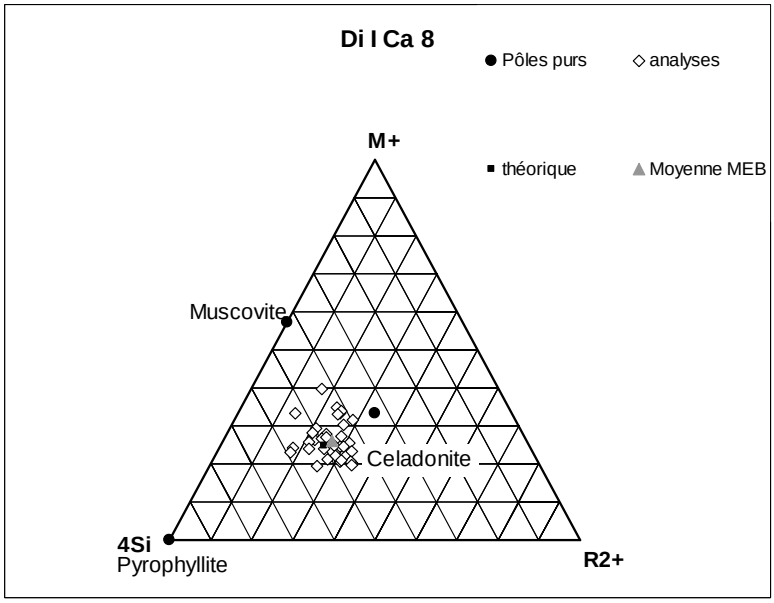
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.190	8.950	10.440	101.871
3W	5.221	9.088	19.459	96.873



Di I Ca 8

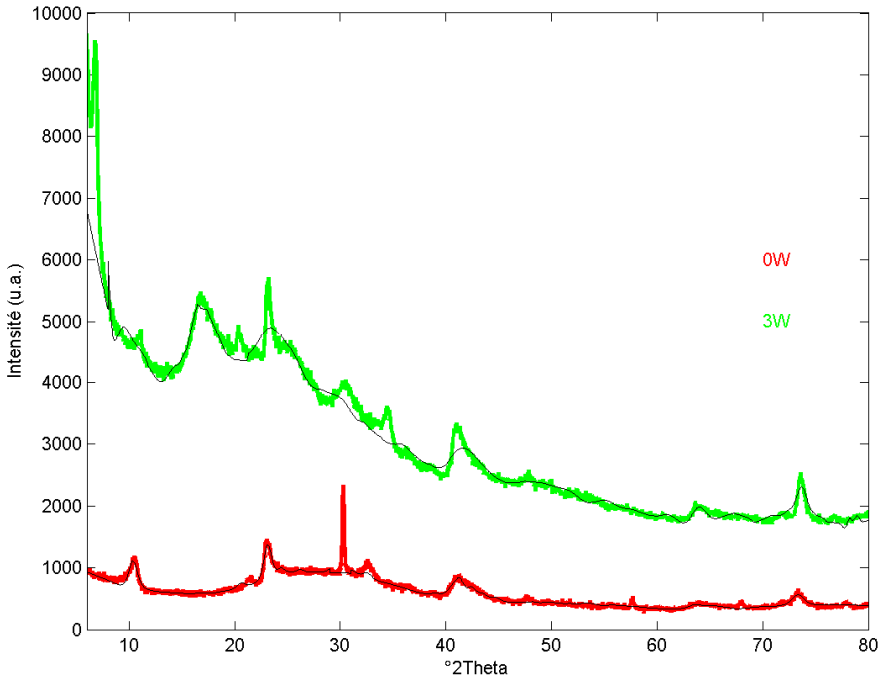
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.500	0.500	0.250
moyenne	3.936	1.502	0.593	0.221
écart-type	0.087	0.110	0.120	0.085



Paramètres de maille :

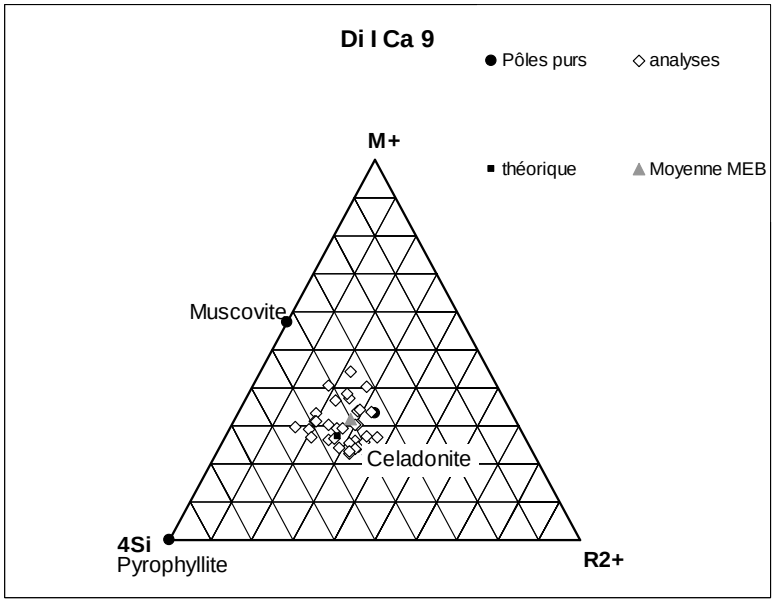
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.216	8.989	10.139	96.392
3W	5.144	8.909	20.233	97.385



Di I Ca 9

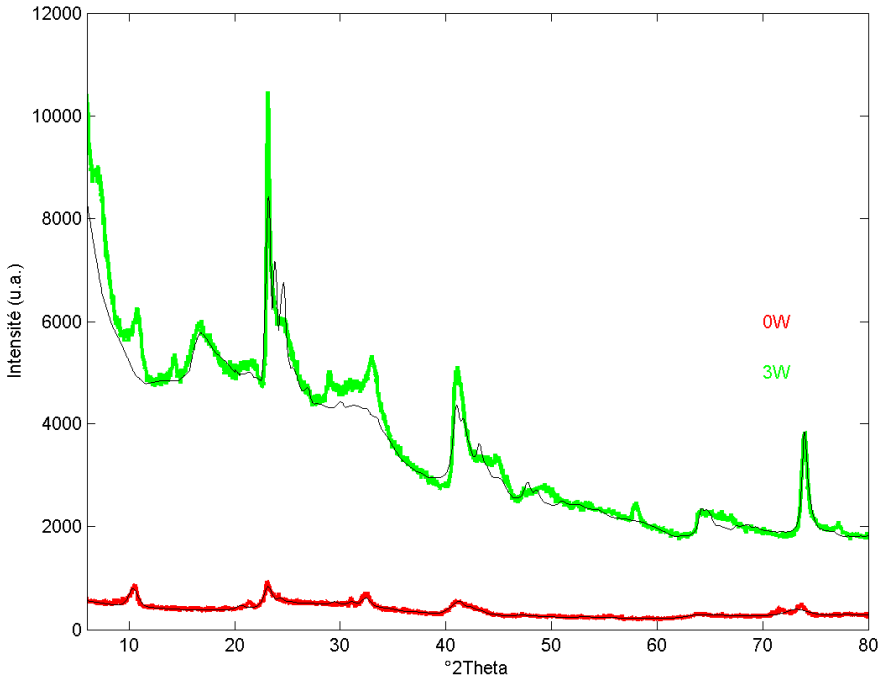
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	4.000	1.400	0.600	0.300
moyenne	3.859	1.487	0.709	0.251
écart-type	0.073	0.143	0.168	0.079



Paramètres de maille :

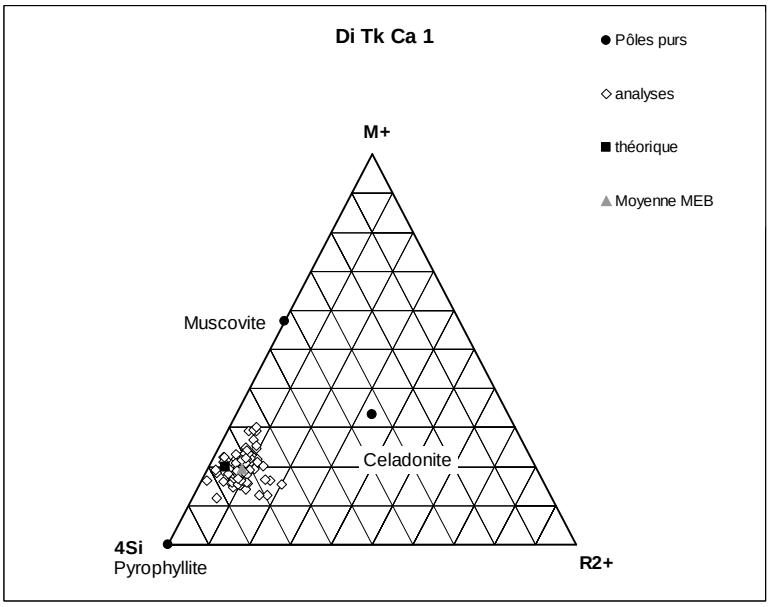
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.249	8.976	10.136	96.203
3W	5.181	8.966	19.496	96.938



Di Tk Ca 1

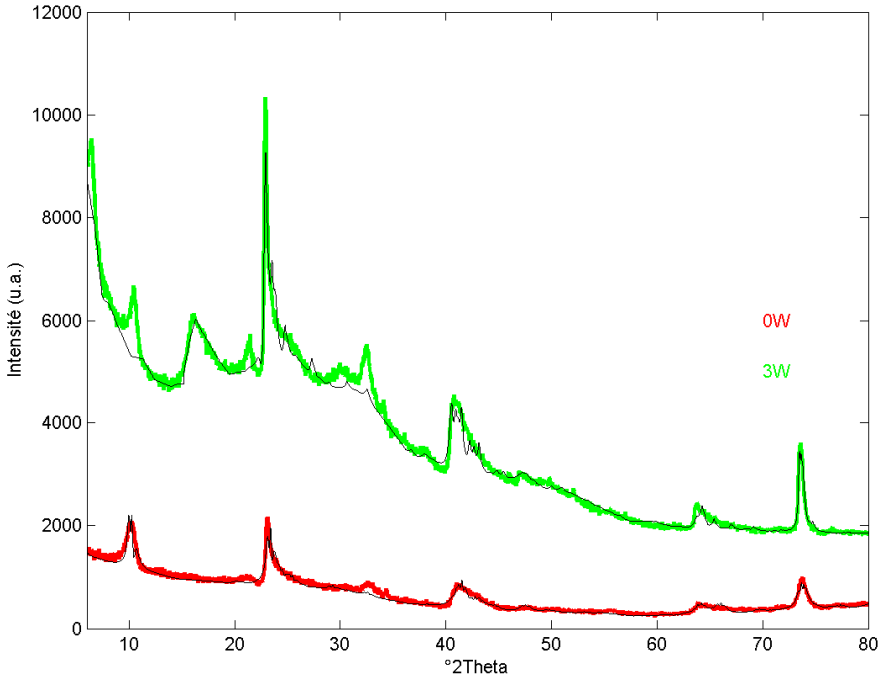
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	3.800	2.150	0.050	0.125
moyenne	3.709	2.233	0.108	0.109
écart-type	0.096	0.116	0.041	0.037



Paramètres de maille :

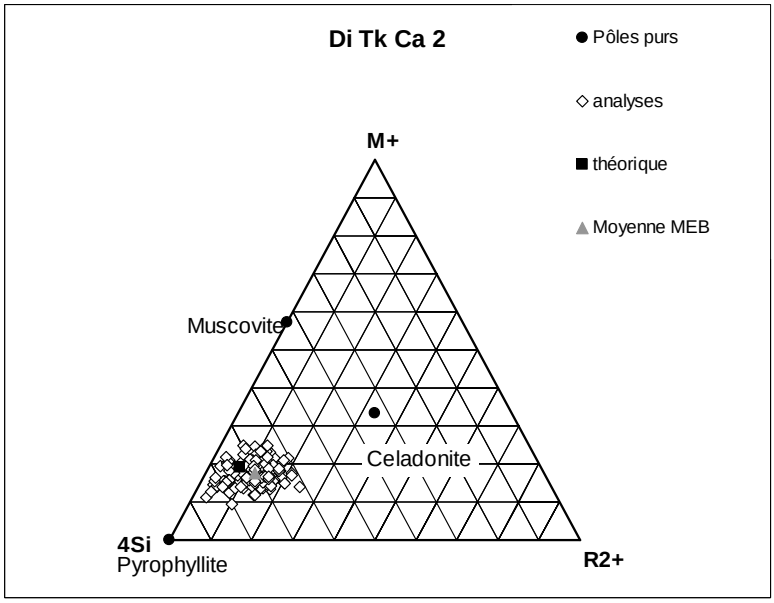
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.202	8.972	10.477	97.099
3W	5.170	8.950	19.218	93.929



Di Tk Ca 2

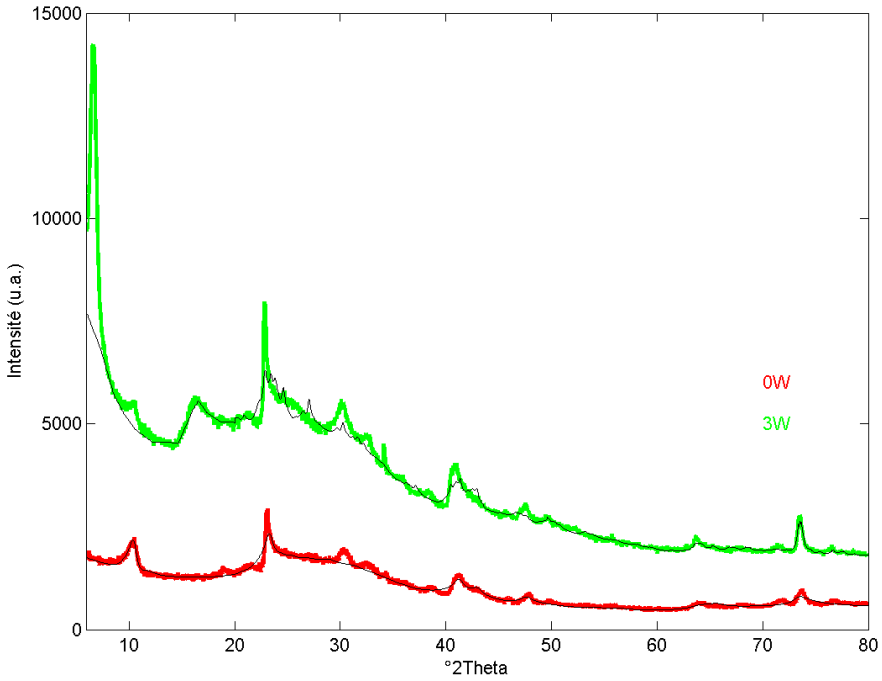
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	3.850	2.050	0.100	0.125
moyenne	3.829	2.046	0.153	0.065
écart-type	0.108	0.124	0.066	0.048



Paramètres de maille :

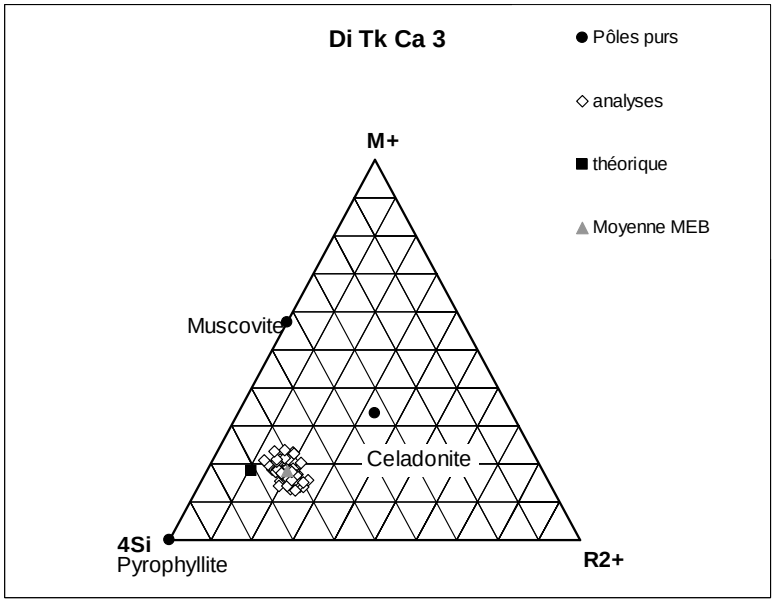
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.210	8.982	10.211	99.779
3W	5.177	8.958	19.608	94.084



Di Tk Ca 3

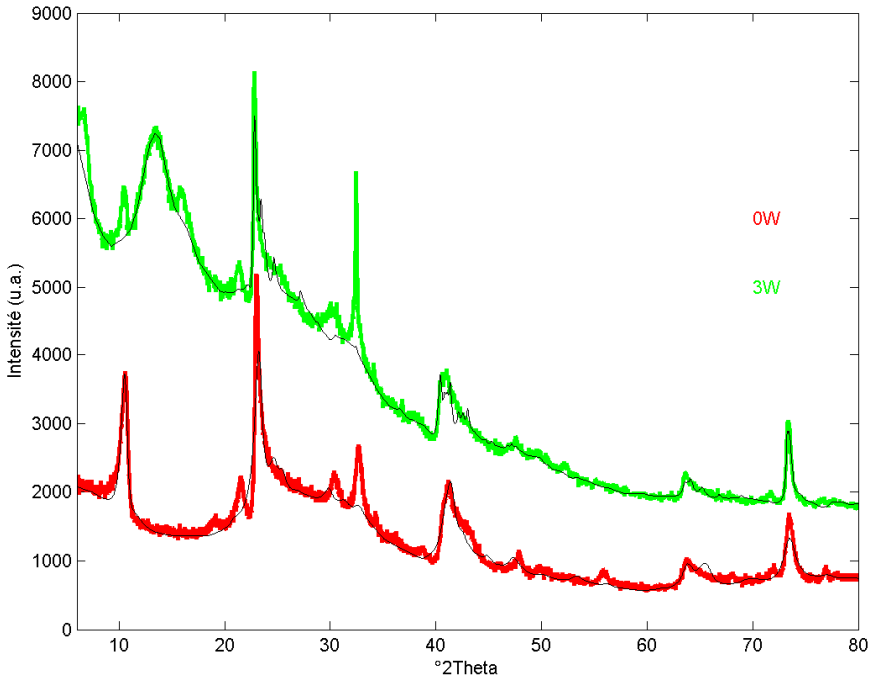
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	3.900	1.950	0.150	0.125
moyenne	3.841	1.917	0.302	0.128
écart-type	0.055	0.078	0.045	0.022



Paramètres de maille :

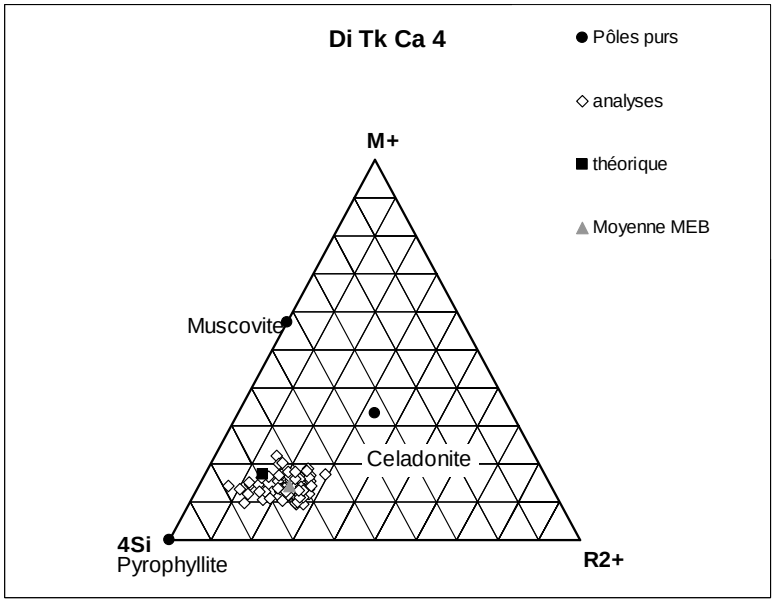
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.220	9.038	10.120	96.029
3W	5.184	8.972	19.284	93.989



Di Tk Ca 4

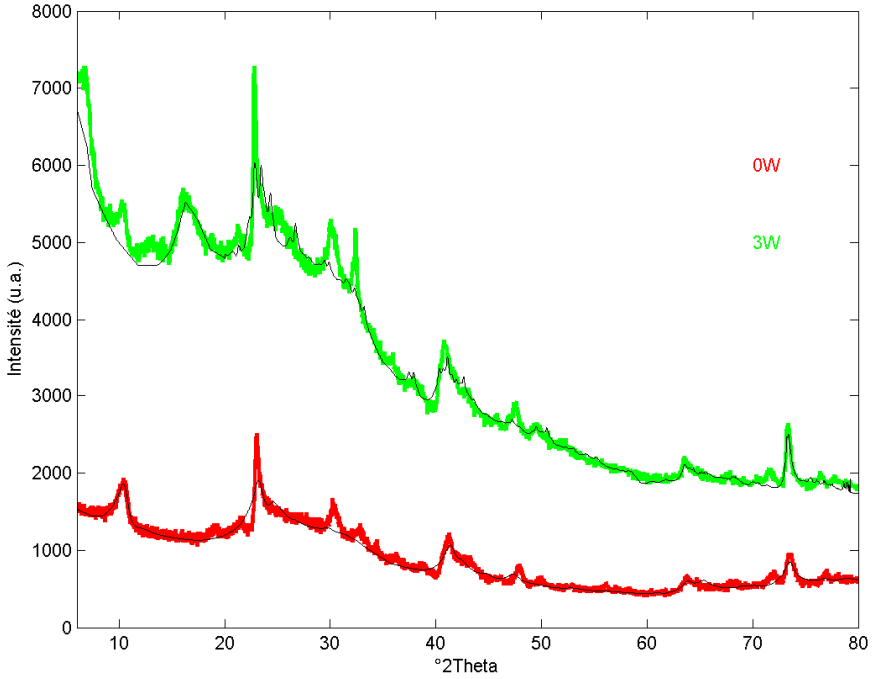
Composition chimique

	Si	Al	Mg	Ca
théorique	3.950	1.850	0.200	0.125
moyenne	3.914	1.818	0.337	0.082
écart-type	0.073	0.078	0.087	0.037



Paramètres de maille :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0W	5.223	9.065	10.216	95.592
3W	5.183	8.982	19.321	96.730

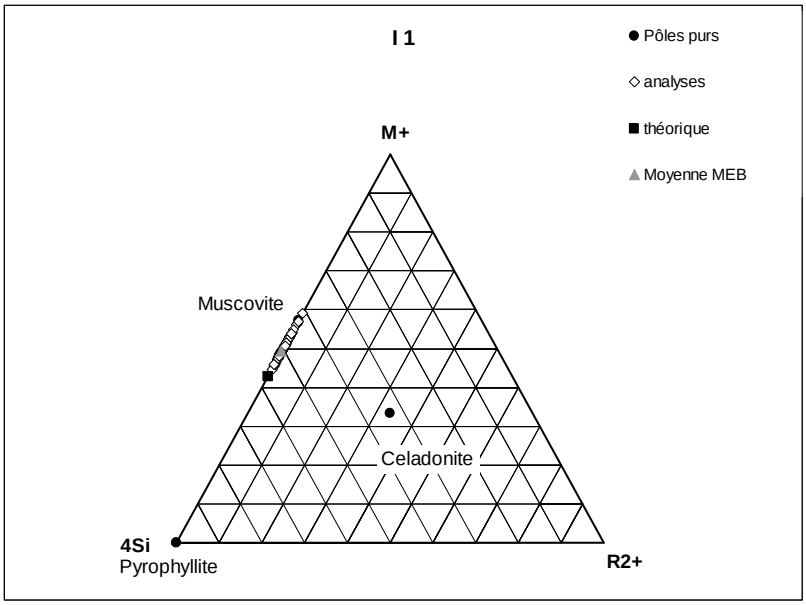


3.3. K-illites

I 1

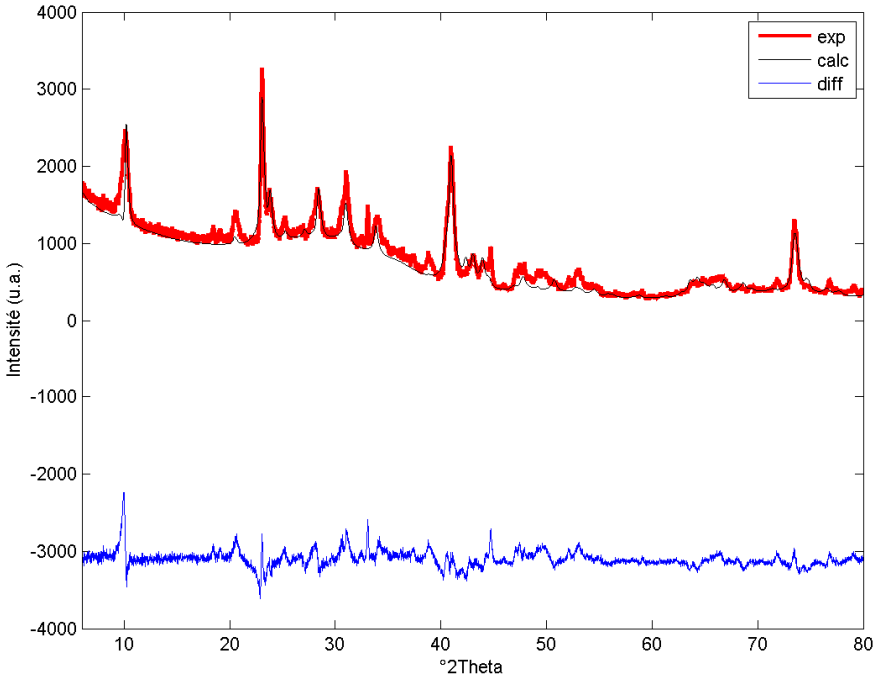
Composition chimique

	Si	Al	K
théorique	3.200	2.600	1.200
moyenne	3.044	3.029	0.705
écart-type	0.080	0.106	0.049



Paramètres de maille :

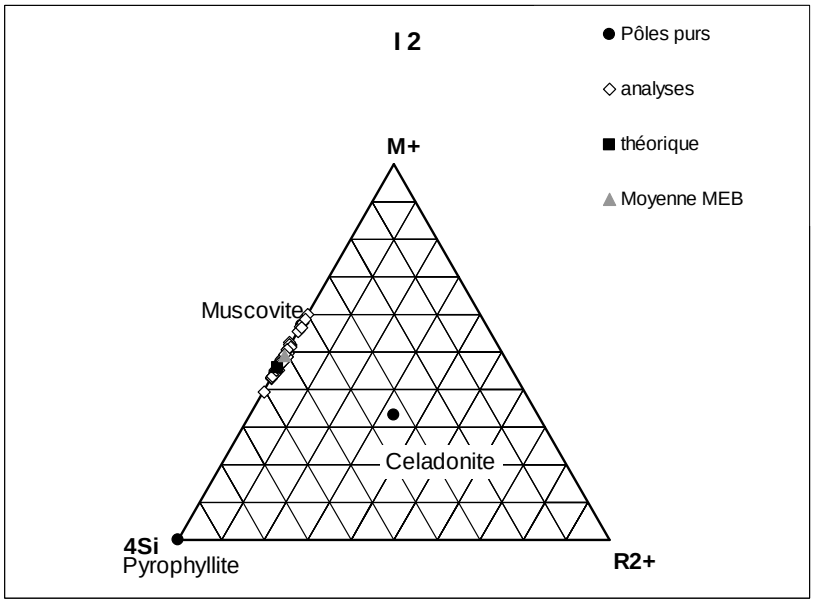
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
5.186	8.948	10.260	101.273



I 2

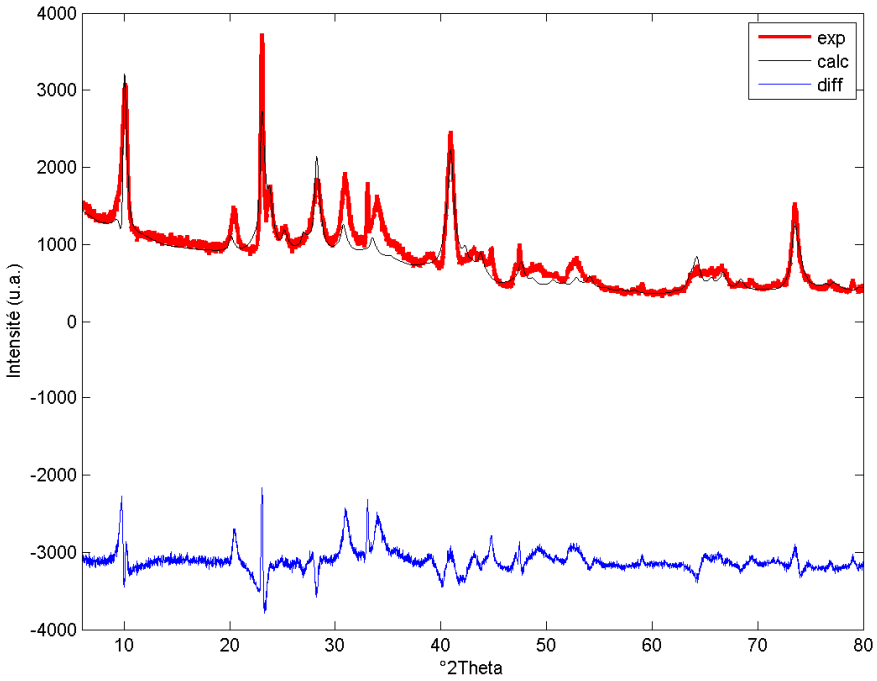
Composition chimique

	Si	Al	Mg	K
théorique	3.300	2.700	0.000	0.700
moyenne	3.292	2.692	0.003	0.736
écart-type	0.038	0.043	0.005	0.069



Paramètres de maille :

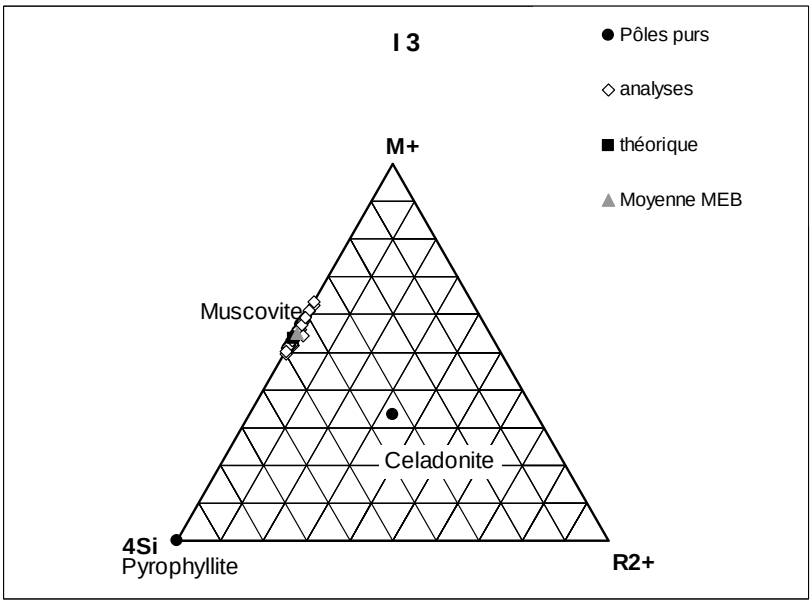
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
5.187	8.954	10.447	101.137



I 3

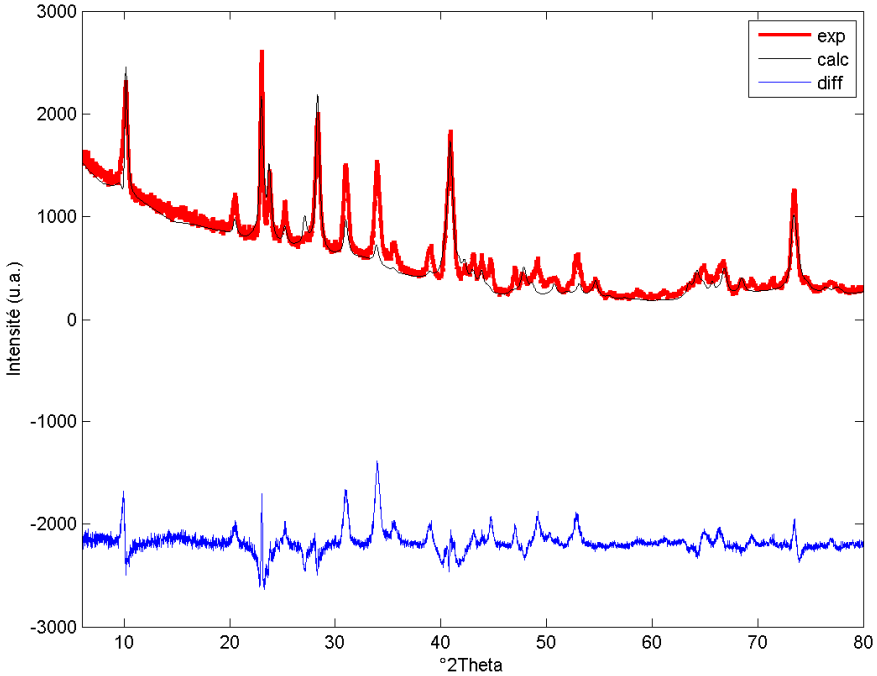
Composition chimique

	Si	Al	Mg	K
théorique	3.100	2.900	0.000	0.900
moyenne	3.096	2.896	0.003	0.905
écart-type	0.048	0.051	0.005	0.075



Paramètres de maille :

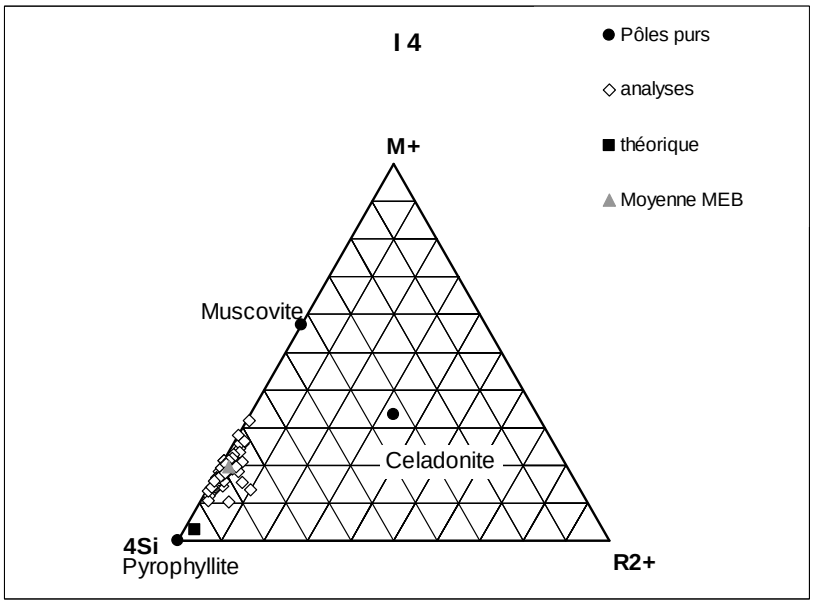
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
5.190	8.947	10.236	101.598



I 4

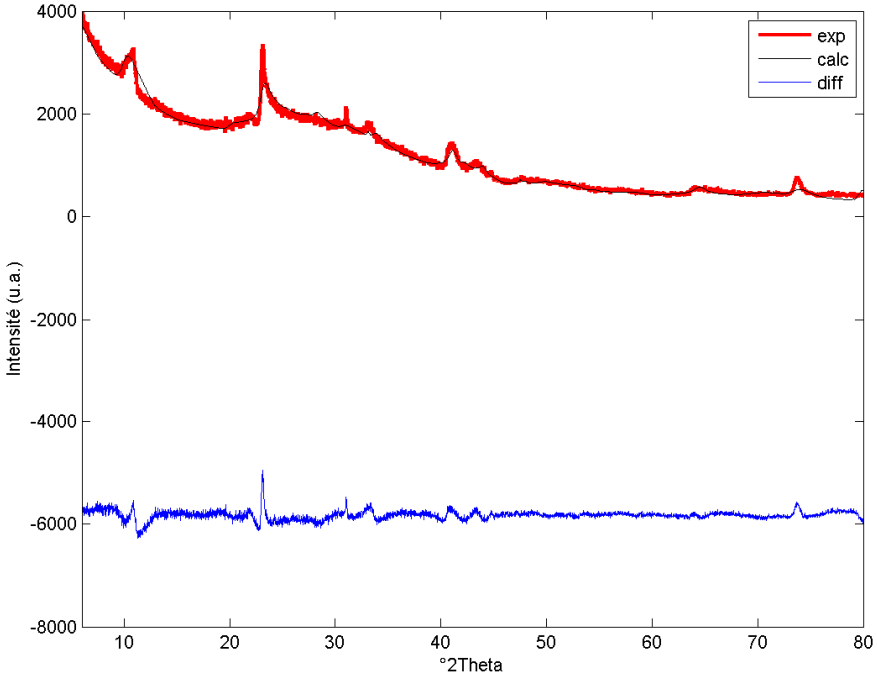
Composition chimique

	Si	Al	Mg	K
théorique	4.000	1.975	0.025	0.030
moyenne	3.923	2.017	0.023	0.186
écart-type	0.077	0.112	0.023	0.058



Paramètres de maille :

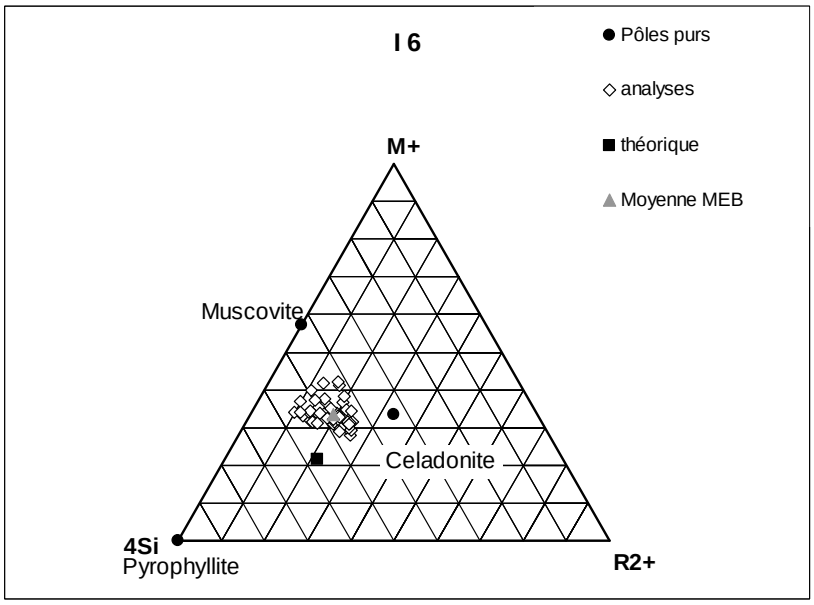
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
5.166	8.953	10.397	101.656



I 6

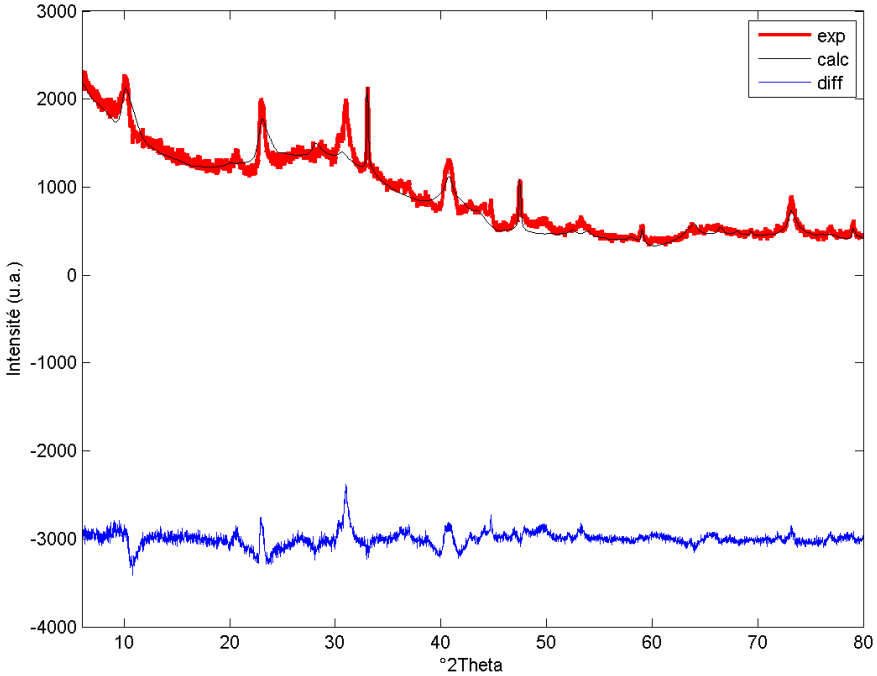
Composition chimique

	Si	Al	Mg	K
théorique	4.000	1.625	0.375	0.375
moyenne	3.805	1.787	0.384	0.621
écart-type	0.132	0.149	0.102	0.059



Paramètres de maille :

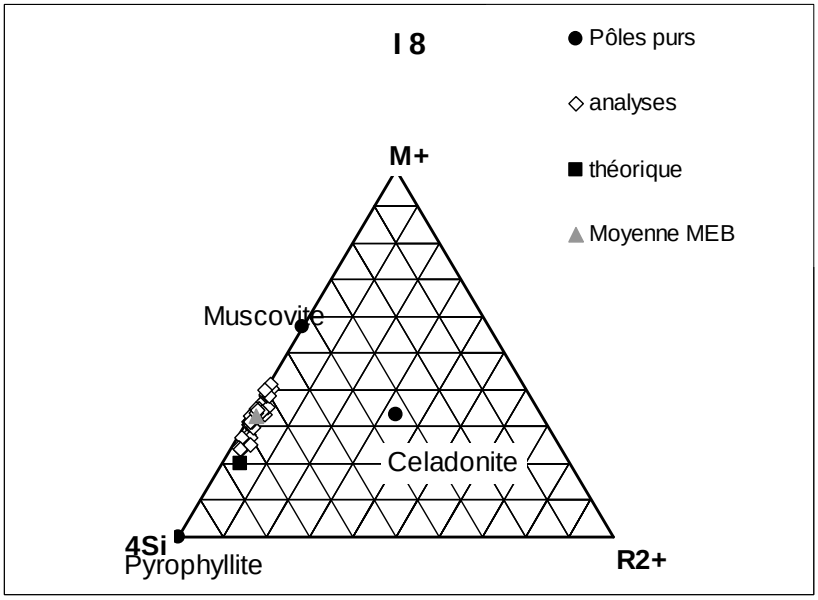
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
5.212	8.986	10.505	101.239

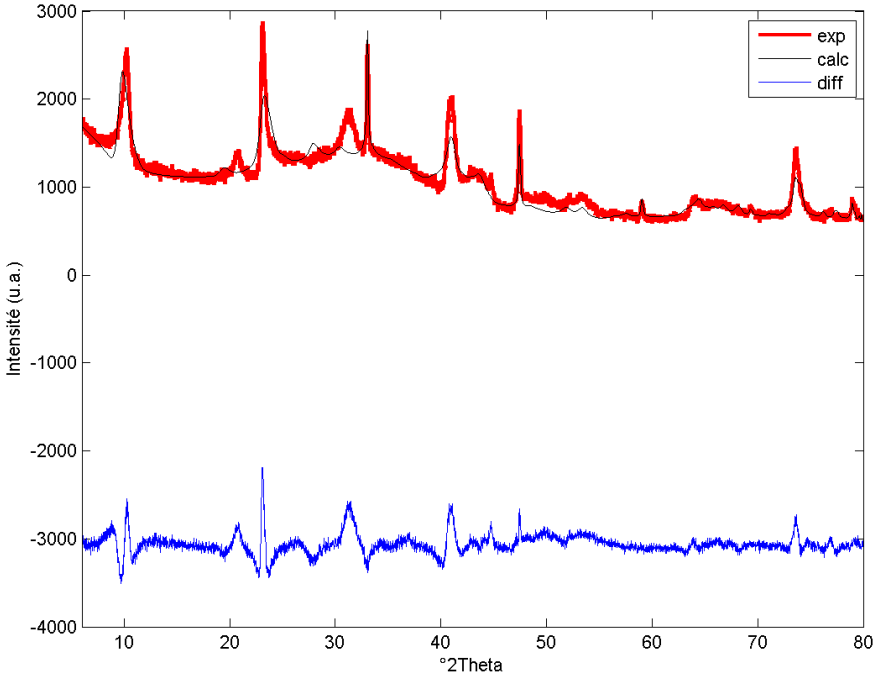


I 8

Composition chimique

	Si	Al	Mg	K
théorique	3.800	2.150	0.050	0.250
moyenne	3.645	2.309	0.019	0.430
écart-type	0.115	0.145	0.011	0.068



Paramètres de maille :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
5.186	8.919	10.833	101.058