



HAL
open science

Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique

Brice Firmin Ngouana Wakou

► **To cite this version:**

Brice Firmin Ngouana Wakou. Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique. Chimie théorique et/ou physique. Ecole des Mines de Nantes, 2014. Français. NNT : 2014EMNA0131 . tel-01002256

HAL Id: tel-01002256

<https://theses.hal.science/tel-01002256>

Submitted on 5 Jun 2014

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

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

Thèse de Doctorat

Brice F. Ngouana W.

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Nantes
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans

Discipline : Chimie théorique, physique et analytique
Spécialité : Modélisation moléculaire
Laboratoire : Subatech, UMR 6457

Soutenu le 04 avril 2014
École doctorale : ED3MPL
Thèse N° 2014 EMNA 0131

Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique

JURY

Rapporteurs : **M. BOPP Philippe**, Professeur, Université de Bordeaux 1
M. CHURAKOV Sergey, Professeur, Institut Paul Scherrer

Examineurs : **M. SMIRNOV Konstantin**, Chargé de recherche CNRS, Université de Lille 1
M. COELHO Daniel, Ingénieur de Recherche, Andra
M. GALLAND Nicolas, Maitre de Conférences, Université de Nantes
M. ABDELOUAS Abdesselam, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

Directeur de Thèse : **M. KALINICHEV Andrey**, Directeur de recherche, Ecole des Mines de Nantes

*A la mémoire de mes parents partis trop tôt.
Papa, maman, ce travail est l'aboutissement de vos sacrifices.
J'espère avoir réussi à vous rendre fiers.
Merci pour tout.*

A la mémoire de mon grand-père paternel

A mes grand-mères MAJEU Marguerite et MAFFO Esther

Remerciements

Bien avant et tout le long de cette thèse j'ai pu compter sur le soutien, l'aide et la dévotion de bien de personnes à qui l'occasion m'est donnée ici de témoigner ma gratitude pour leurs contributions aussi bien scientifiques, que humaines et matérielles au bon déroulement de mes travaux.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche effectués au sein de la Chaire de Stockage et d'Entreposage des Déchets Radioactifs, a été préparée au département Subatech (laboratoire de physique subatomique et de technologies associées) de l'Ecole des Mines de Nantes, et plus particulièrement au sein du groupe Radiochimie. Je tiens donc à remercier d'une part M. Bernd Grambow, professeur à l'Ecole des Mines de Nantes et directeur de Subatech, et d'autre part M. Gilles Montavon, chargé de recherche CNRS et M^{me} Catherine Landesman, ingénieur de recherche CNRS, tous deux responsables du groupe Radiochimie, pour m'avoir accueilli respectivement au laboratoire Subatech et dans le groupe Radiochimie pour réaliser mes travaux de thèse.

De même, je remercie l'ANDRA, AREVA, et EDF pour avoir supporté cette thèse sur le plan financier, et d'avoir évalué l'avancement de mes travaux de façon biannuelle à travers le comité de pilotage de la chaire de stockage et d'entreposage des déchets radioactifs.

Je tiens ensuite à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Andrey Kalinichev pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de. Son expérience, sa disponibilité, et son écoute m'ont permis d'acquérir à travers nos multiples discussions, une quantité de savoir inestimable, tant dans le domaine des argiles où je suis parti de zéro, que dans celui de la modélisation moléculaire. Je tiens également à lui témoigner mon extrême reconnaissance ainsi qu'à son épouse, pour m'avoir accueilli à mon arrivée en France, et pour m'avoir toujours soutenu depuis. Pour une première expérience hors de mon pays leur aide m'a été d'une importance capitale.

Je remercie également M. Loganathan N. avec qui j'ai eu le plaisir de partager le même bureau durant ces trois années (et quelques mois). Nos discussions m'ont beaucoup enrichi sur le plan scientifique. Toujours à l'écoute et disponible, il n'a jamais hésité à m'apporter son aide à chaque fois que je la lui ai demandé. Je le remercie aussi, de même que son épouse pour leur amitié, et pour m'avoir fait découvrir une partie de la culture indienne. Je profite aussi de l'occasion pour remercier Mme Champion Julie pour ses conseils, et son aide pendant la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également MM. Benjamin Rotenberg, et Nicholas Galland dont les critiques et remarques m'ont aidé dans la conduite de ma thèse. De même, je remercie mes rapporteurs, MM. Philippe Bopp, et Sergey Churakov pour avoir été les rapporteurs de cette thèse, et toutes les autres

personnes qui ont accepté de faire partie de mon jury, pour leurs critiques qui ont contribué à l'amélioration de ce travail.

J'adresse également ma gratitude à MM. Matthew Joseph McGrath et Ghogomu Julius N. qui m'ont encadré en Master à l'Université de Dschang au Cameroun. Ils ont guidé mes premiers pas dans le monde de la modélisation moléculaire. J'ai beaucoup appris d'eux, tant scientifiquement qu'humainement, et c'est en grande partie grâce à leurs efforts, et leur soutien que je me suis lancé dans ce projet de thèse.

La plupart des calculs effectués dans le cadre de cette thèse ont été possibles grâce aux allocations généreuses de ressources de calcul haute performance sur les machines *Tier-1* basées en Italie (CINECA), obtenues grâce aux projets *PRACE-2IP (FP7 RI-283493)* et *PRACE-3IP (FP7 RI-312763)*. De même nous remercions aussi le Grand Equipement National de Calcul Intensif (GENCI) pour les ressources informatiques qui nous ont été allouées sur les machines *Jade, Curie, et Titane* (basées en France), à travers les projets x2012096921 et x2013096921. C'est également l'occasion pour moi de remercier le service informatique de Subatech dont le support m'a été précieux pendant la durée de mes travaux de thèse.

Merci aussi à mes collègues doctorants que j'ai côtoyés durant ces trois années, dont les thématiques ne nous permettaient pas toujours de s'entraider sur le plan scientifique, mais dont la diversité culturelle nous a permis d'apprendre les uns des autres.

Il y a maintenant plus de trois ans qu'on s'est dit au revoir, mais j'ai en mémoire (presque) tous les souvenirs qui ont marqué nos vies ensemble. Ce lien unique m'a permis de compter sur votre soutien, vos prières et encouragements malgré la distance. Merci à mes sœurs et frères Nelly, Tatianna, Bécard, Hugo, et Henri, à toute ma grande famille, ainsi qu'à tous mes amis devenus des frères pour certains d'entre eux. Je remercie également M. Mbognou André, Mme KANA Marceline, Mme Tassiamba Marie-Paule, M. et Mme Dongmo, et toutes les autres personnes dont les conseils, encouragements et efforts m'ont conduit jusqu'ici. Je remercie également tous ceux qui ont contribué à rendre ma vie agréable à Nantes.

J'adresse un merci tout particulier à Gaby N. pour sa patience, sa compréhension, son soutien, et son amour.

Je remercie également toutes les personnes que je n'ai pas citées mais qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces années de thèse.

Résumé

L'étude de l'adsorption et de la mobilité des ions dans les argiles est importante pour mieux appréhender de nombreux processus géochimiques et environnementaux, de même que pour prédire le comportement des radionucléides dans les conditions du stockage géologique. A cause de leurs tailles très petites ($< 2\mu\text{m}$), il n'est pas toujours évident d'étudier les argiles à l'aide des méthodes et techniques expérimentales existantes. L'une des alternatives à ce problème consiste alors à utiliser la modélisation moléculaire pour les étudier. En plus de leurs tailles fines, les argiles présentent également des structures complexes, qui peuvent survenir en raison de la multiplicité de possibilités de distributions et d'arrangements des substitutions isomorphiques dans leurs couches. Il a été clairement démontré qu'il existe une corrélation entre la distribution des substitutions dans les couches des argiles et les propriétés de ces dernières. En revanche, ceci reste à démontrer en ce qui concerne l'arrangement de ces substitutions dans les couches de l'argile. Dans ce travail, la modélisation moléculaire est utilisée pour déterminer et comparer les propriétés d'hydratation, ainsi que la structure et la mobilité des ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) et de l'eau dans l'espace interfoliaire de trois modèles de montmorillonite, différents entre eux par l'arrangement des substitutions isomorphiques dans les couches de l'argile. L'adsorption et la diffusion des cations cités plus haut et de l'eau sont également étudiées à la surface de la montmorillonite et les résultats sont comparés à ceux obtenus dans l'espace interfoliaire à 298 K et à 363 K. Les résultats obtenus dans ce travail s'accordent bien avec les observations expérimentales, et font ressortir une corrélation plus ou moins importante entre le modèle d'argile utilisé et le type de propriété calculée. Cette corrélation dépend également de la nature du cation présent dans la structure de la montmorillonite et de sa teneur en eau.

Mots-clés : Argiles, smectites, montmorillonite, cations monovalent, cations divalents, substitutions isomorphiques, hydratation, diffusion.

Abstract

The study of adsorption and ion mobility in clay minerals is important for a better understanding of many geochemical and environmental processes, as well as to predict the behavior of radionuclides in geological storage conditions. Because of their very small size ($<2\mu\text{m}$), it is not always easy to study clays by using the existing experimental methods and techniques. One alternative to this issue is to use computational molecular modeling to carry out clay studies. In addition to their tiny size, clays minerals also have complex structures, which can appear due to various possibilities in the distribution and arrangement of isomorphic substitutions in their layers. It has been clearly demonstrated that there is a strong correlation between the distribution of substitutions in the clay layers and their properties. However, this remains to be shown regarding the arrangement of the substitutions in the layers of the clay. In this work, computational molecular modeling techniques are used to determine and compare the hydration properties, as well as the structure and mobility of ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) and water in the interlayer space of the three models of montmorillonite, that differ from each other by the arrangement of isomorphic substitutions in the clay layers. The adsorption and diffusion of the previously listed cations and water are also studied on the surface of montmorillonite clay and the results are compared to those obtained in the interlayer space both at 298 K and at 363 K. The data generated in this work agree well with experimental observations, and show a more or less significant correlation between the clay model used and the type of property calculated.

Keywords : Clays, smectites, montmorillonite, monovalent cations, divalent cations, isomorphic substitutions, hydration, diffusion.

Table des matières

Remerciements	5
Résumé	7
Abstract.....	9
Table des matières	11
Liste des tableaux	15
Liste des figures.....	17
Liste des annexes.....	27
Avant-propos.....	29
1. Introduction Générale	31
1.1 Contexte	33
1.2 L'argilite du Callovo-Oxfordien	36
1.3 Les argiles	38
1.3.1 La nature du feuillet octaédrique	42
1.3.2 La charge de la couche	42
1.3.3 La présence d'eau dans l'espace interfoliaire	42
1.4 Objectifs de la thèse	47
2. La dynamique moléculaire	49
2.1 Ensemble microcanonique.....	53
2.2 Ensemble canonique.....	54
2.3 Ensemble isobare-isotherme.....	55
2.4 Ensemble grand-canonique	55
2.5 Thermostats et barostats	56
2.6 Potentiels d'interaction	57
2.6.1 Interactions liées.....	59
2.6.2 Interactions non-liées.....	60
2.7 Techniques standard de simulation	61
2.7.1 Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimale.....	62
2.7.2 Correction des interactions de van der Waals	63
2.7.3 Sommes d'Ewald.....	64
2.8 Algorithmes d'intégration	64

3. Modèles et méthodes	67
3.1 Modèles utilisés	69
3.2 Paramètres d'interaction	75
3.3 Méthodologie	81
3.3.1 Détermination des propriétés d'hydratation	81
3.3.2 Propriétés calculées.....	84
3.3.2.1 Distance basale	84
3.3.2.2 Energie d'hydratation	85
3.3.2.3 Energie d'immersion	87
3.3.2.4 Chaleur isostérique d'adsorption.....	88
3.3.3 Etude de la structure et de la dynamique dans l'espace interfoliaire	90
3.3.4 Etude de la structure et de la dynamique à la surface.....	90
3.3.5 Etude de la structure et de la dynamique en milieu aqueux	92
3.3.6 Propriétés calculées.....	92
3.3.6.1 Distribution atomique suivant la normale à la surface de la montmorillonite	92
3.3.6.2 Contours atomiques à la surface	93
3.3.6.3 Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination	94
3.3.6.4 Coefficients de diffusion.....	96
4. Effets de l'arrangement des substitutions isomorphiques dans les feuillets sur les propriétés d'hydratation de la montmorillonite, ainsi que sur l'adsorption et la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire à 298K	99
4.1 Propriétés d'hydratation.....	102
4.1.1 Distance basale.....	102
4.1.2 Energie d'hydratation	116
4.1.3 Energie d'immersion	128
4.1.3 Chaleur isostérique d'adsorption	137
4.2 Structure des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire	146
4.2.1 Distribution atomique suivant la normale à la surface	147
4.2.2 Contours atomiques, fonctions de distribution radiales, et nombres de coordination .	163
4.2.2.1 Contours atomiques	163
4.2.2.1 Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination	168
4.3 Mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire.....	187
Conclusion du chapitre	208

5. Adsorption et diffusion des ions et de l'eau à la surface de la montmorillonite à 298 K	211
5.1 Distribution atomique suivant la normale à la surface.....	215
5.2 Contours atomiques et nombres de coordination	221
5.3 Mobilité des ions et de l'eau à la surface.....	225
Conclusion du chapitre	228
6. Effet de la température sur la structure et la diffusion des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite	229
6.1 Distances basales.....	232
6.2 Distribution atomique suivant la normale à la surface.....	235
6.3 Mobilité des ions et de l'eau	238
Conclusion du chapitre	244
Conclusion Générale et Perspectives	245
Bibliographie.....	251
Annexes	273

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs, activité et durée de vie, pourcentage en volume et en niveau de radioactivité de chaque type de déchet (en 2010), et solution de gestion utilisée.....	34
Tableau 2 : Distinction entre argiles et minéraux argileux.....	39
Tableau 3 : Classification des argiles de type TOT et quelques exemples pour chaque catégorie.....	41
Tableau 4 : Pourcentages des différentes combinaisons d'atomes dans les feuillets des trois modèles de montmorillonite développés et étudiés dans ce travail.....	72
Tableau 5 : Paramètres d'interaction non-liées (équations (2.10) et (2.11)) des atomes de la montmorillonite avec le champ de forces ClayFF.....	76
Tableau 6 : Paramètres d'interactions non-liées (équations (2.10) et (2.11)) utilisés dans ce travail pour les ions et les molécules d'eau.....	77
Tableau 7 : Paramètres d'interactions non-liées (équations (2.8) et (2.9)) utilisés dans ce travail pour l'ion uranyle et la molécule d'eau. Voir Tableau 6 pour les références.....	78
Tableau 8 : Rayons ioniques, enthalpies d'hydratation et potentiels ioniques des différents cations étudiés dans ce travail.	103
Tableau 9 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Na ⁺ dans l'espace interfoliaire.....	105
Tableau 10 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions K ⁺ dans l'espace interfoliaire.....	108
Tableau 11 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Cs ⁺ dans l'espace interfoliaire.....	110
Tableau 12 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Ca ²⁺ dans l'espace interfoliaire.....	111
Tableau 13 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Sr ²⁺ dans l'espace interfoliaire.....	112
Tableau 14 : Variation des énergies potentielles moyennes des systèmes étudiés en fonction de la modification des positions des substitutions dans les feuillets octaédriques (RanO) du modèle initial Uni, et dans les feuillets tétraédriques (RanTO). Les valeurs d'énergie sont présentées pour l'état déshydraté et l'état le plus hydraté.....	126
Tableau 15 : Teneur en eau des différents états d'hydratation utilisés pour déterminer les propriétés structurales et dynamiques des différents cations dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	146
Tableau 16 : Positions des différents pics identifiées sur les figures 67 à 77.....	162
Tableau 17 : Coefficients de diffusion des ions dans le bulk à 298 K. Les valeurs déterminées dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau sont comparées aux valeurs expérimentales.....	189
Tableau 18 : Coefficients de diffusion de l'eau dans le bulk à 298 K pour les systèmes correspondant à chaque cation étudié. Les valeurs déterminées dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau sont comparées aux valeurs expérimentales.....	189
Tableau 19 : Coefficients de diffusion relatifs du lithium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	192
Tableau 20 : Coefficients de diffusion relatifs du sodium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	194
Tableau 21 : Coefficients de diffusion relatifs du césium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	196

Tableau 22 : Coefficients de diffusion relatifs du potassium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite... ..	198
Tableau 23 : Coefficients de diffusion relatifs du rubidium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	200
Tableau 24 : Coefficients de diffusion relatifs du calcium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite..	202
Tableau 25 : Coefficients de diffusion relatifs du strontium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	204
Tableau 26 : Coefficients de diffusion relatifs du nickel et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite..	205
Tableau 27 : Coefficients de diffusion relatifs du sodium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.	206
Tableau 28 : Positions des premiers maxima (R_{max}) et premier minima (R_{min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination de quelques ions à la surface de la montmorillonite.....	224
Tableau 29 : Coefficients de diffusion des ions dans le bulk à 363 K déterminés dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau.	239
Tableau 30 : Coefficients de diffusion de l'eau dans le « bulk » à 363 K déterminés dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau.	239

Liste des figures

Figure 1 : Les différentes barrières de protection autour du colis de déchets de type HA et MAVL.	35
Figure 2 : Coupe géologique du site du Laboratoire de Meuse/Haute-Marne.....	37
Figure 3 : Composition minéralogique moyenne du Callovo-Oxfordien	38
Figure 4 : Représentation simplifiée d'un assemblage d'agrégats (a), d'un agrégat constitué de plusieurs particules (b), d'une particule formée d'un empilement de couches (c) et d'une couche formée de plusieurs feuillets (d). Les deux types de surfaces et les différents types de porosités sont aussi indiqués.....	39
Figure 5 : Représentation d'un octaèdre d'oxyde d'aluminium (a), d'un tétraèdre d'oxyde de silicium (b), d'un octaèdre d'oxyde de magnésium (c), et de deux plans formés par la combinaison d'un feuillet tétraédrique avec un feuillet dioctaédrique (d), et un feuillet trioctaédrique (e).	40
Figure 6 : Représentation schématique des différentes porosités traitées dans ce travail. Porosité interfoliaire (espace interfoliaire) et porosité interparticulaire (surface) de la montmorillonite.	44
Figure 7 : Représentation schématique des interactions liées et non-liées	59
Figure 8 : Représentation schématique en deux dimensions du concept des conditions aux limites et de la convention d'image minimale.	63
Figure 9 : Représentation de l'ordre créé suite à la réplication d'un motif principal d'un comportant une substitution Mg/Al dans un feuillet octaédrique. Les atomes de magnésium sont représentés par les boules vertes et ceux de l'aluminium par les octaèdres roses.....	71
Figure 10 : Distribution des substitutions isomorphiques (représentées par les plus grosses sphères) dans les feuillets tétraédriques et octaédriques de la montmorillonite pour le modèle <i>Uni</i> . Les vues latérales et de dessus sont représentées pour la couche TOT supérieure (10a et 10b) et pour la couche TOT inférieure (10c et 10d). Le code de couleurs est : jaune (Si), rose (Al), vert (Mg), rouge (O), et blanc (H).	73
Figure 11 : Distribution des substitutions pour le modèle <i>RanO</i> . Les vues latérales et de dessus sont représentées pour la couche TOT supérieure (11a et 11b) et pour la couche TOT inférieure (11c et 11d).....	74
Figure 12 : Distribution des substitutions pour le modèle <i>RanTO</i> . Les vues latérales et de dessus sont représentées pour la couche TOT supérieure (12a et 12b) et pour la couche TOT inférieure (12c et 12d).....	74
Figure 13 : Représentation d'une unité cellulaire de la montmorillonite avec des substitutions tétraédriques et octaédriques, et la distribution des charges atomiques selon le champ de forces ClayFF.	76
Figure 14 : Image de configuration initiale obtenue après minimisation de l'énergie pour l'un des systèmes étudiés, avec $x = 5$. Jaune (Si), rose (Al), vert (Mg), rouge (O), blanc (H), et violet (Cs).	82
Figure 15 : Plateau formé sur la courbe de gonflement d'une montmorillonite césique, caractérisant la formation d'un état stable. Les résultats sont issus de la simulation (symboles pleins) et de mesures expérimentales (symboles vides) (Smith, 1998).	85
Figure 16 : Représentation schématique du processus d'hydratation.....	85
Figure 17 : États stables localisés par les minima d'énergie observés sur la courbe théorique de la variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau contenue dans l'espace interfoliaire d'une argile césique.....	86
Figure 18 : Représentation schématique du processus d'immersion.....	88

Figure 19 : Représentation schématique du processus d'adsorption. Les nombre N et N' sont le nombre de molécules d'eau de deux états d'hydratation consécutifs.	88
Figure 20 : Etats stables observés sur la courbe théorique de la variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau contenue dans l'espace interfoliaire d'une argile césique. L'état de référence est indiqué par la ligne horizontale.	90
Figure 21 : Image du système utilisé, dans le cas de l'ion UO_2^{2+} pour étudier les propriétés à la surface de la montmorillonite. L'espace interfoliaire est rempli avec deux couches d'eau. Bleu (U), et gris (H).	91
Figure 22 : Distribution des ions Na^+ et des molécules d'eau suivant la direction perpendiculaire à la surface de la montmorillonite.	93
Figure 23 : Contours de surface des ions Sr^{2+} (bleu et orange) dans l'espace interfoliaire. Les atomes de la surface de l'argile sont aussi représentés : O (gris et noir), Si (jaune), Al (violet).	94
Figure 24 : Fonction de distribution radiale $g(r)$ (ligne noire) et nombre de coordination $N(r)$ (ligne rouge) de la paire Cs-O en milieu aqueux.	95
Figure 25 : Représentation de l'évolution du carré du déplacement moyen en fonction du temps et des blocs utilisés pour le calcul du coefficient de diffusion.	97
Figure 26 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	104
Figure 27 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	107
Figure 28 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Cs^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	109
Figure 29 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ca^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	111
Figure 30 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Sr^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	112
Figure 31 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant dans des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+}	113
Figure 32 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Boek <i>et al.</i> (1995b).	117
Figure 33 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Boek <i>et al.</i> (1995b).	118

Figure 34 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Cs ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Smith (1998) et Liu <i>et al.</i> (2008).	119
Figure 35 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Boek <i>et al.</i> (1995b).	120
Figure 36 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb ⁺	121
Figure 37 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Mg ²⁺	122
Figure 38 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ca ²⁺	122
Figure 39 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Sr ²⁺	123
Figure 40 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ba ²⁺	123
Figure 41 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ni ²⁺ et UO ₂ ²⁺	124
Figure 42 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	129
Figure 43 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	130
Figure 44 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	131
Figure 45 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	131
Figure 46 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Cs ⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés à quelques résultats expérimentaux.	132
Figure 47 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Mg ²⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	133
Figure 48 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ca ²⁺ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux.	134

Figure 49 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Sr^{2+}	134
Figure 50 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ba^{2+}	135
Figure 51 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+}	136
Figure 52 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li^+	138
Figure 53 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+	139
Figure 54 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K^+	139
Figure 55 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb^+	140
Figure 56 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Cs^+ . Les valeurs théoriques obtenues par Smith (Smith, 1998) sont également présentées.	140
Figure 57 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Mg^{2+}	141
Figure 58 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ca^{2+}	142
Figure 59 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Sr^{2+}	142
Figure 60 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ba^{2+}	143
Figure 61 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+}	143
Figure 62 : Distribution du lithium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), (c), et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.	148
Figure 63 : Distribution du sodium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), (c), et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.	149
Figure 64 : Distribution du potassium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.	151

Figure 65 : Distribution du rubidium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	152
Figure 66 : Distribution du césium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	153
Figure 67 : Distribution du magnésium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tri-hydraté (C). Pour la figure A, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	154
Figure 68 : Distribution du calcium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tri-hydraté (C). Pour la figure A, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	155
Figure 69 : Distribution du strontium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tétra-hydraté (C). Pour les figures A et B, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	156
Figure 70 : Distribution du baryum (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tétra-hydraté (C). Pour la figure A, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	157
Figure 71 : Distribution du nickel (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tri-hydraté (C) Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.....	158
Figure 72 : Distribution de l'uranium (vert), des oxygènes de l'uranyle (orange), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tétra-hydraté (C) Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution de l'uranium.....	159
Figure 73 : Contours atomiques obtenus avec les cations monovalents dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour le modèle RanO. Les atomes de la surface de l'argile sont représentés par les taches jaunes (st), violettes (at), gris (O _b), noir (O _{bis}). Les taches vertes et bleues représentent respectivement les ions situés dans les régions (a) et (b), et les taches oranges les ions situés dans la région (c).....	164

Figure 74 : Contours atomiques obtenus avec les cations divalents dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour le modèle RanO. Les atomes de la surface de l'argile sont représentés par les taches jaunes (st), violettes (at), gris (O_b), noir (O_{bts}). Les taches vertes et bleues représentent respectivement les ions situés dans les régions (a) et (b), et les taches oranges les ions situés dans la région (c).	165
Figure 75 : Contours atomiques du sodium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite et pour les premiers pics des oxygènes et hydrogènes de la figure 68.....	167
Figure 76 : Contours atomiques du rubidium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite et pour les premier et deuxième pics des oxygènes, et pour le premier pic des hydrogènes de la figure 70.....	167
Figure 77 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Li^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Les résultats sont présentés pour l'état mono-hydraté (lignes en pointillés), bi-hydraté (lignes interrompues), tri-hydraté (lignes mixtes), et tétra-hydraté (lignes continues).	170
Figure 78 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Na^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	172
Figure 79 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Cs^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	174
Figure 80 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions K^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	176
Figure 81 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Rb^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	177
Figure 82 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Mg^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	179
Figure 83 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Ca^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	180
Figure 84 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Sr^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	181
Figure 85 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Ba^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	182

Figure 86 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Ni^{2+} de la région (a) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	183
Figure 87 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions UO_2^{2+} de la région (a) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.	183
Figure 88 : Illustration des différents sites d'adsorption à la surface de l'argile : Site hexagonal adjacent à une substitution tétraédrique (H_t), autre site hexagonal (H_n), site triangulaire substitué (T_t), site triangulaire à côté d'une site triangulaire substitué (T_n'), et autre site triangulaire (T_n).....	184
Figure 89 : Coefficients de diffusion du lithium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	191
Figure 90 : Coefficients de diffusion du sodium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	193
Figure 91 : Coefficients de diffusion du césium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	195
Figure 92 : Coefficients de diffusion du potassium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).....	197
Figure 93 : Coefficients de diffusion du rubidium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	199
Figure 94 : Coefficients de diffusion du calcium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	201
Figure 95 : Coefficients de diffusion du strontium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	203
Figure 96 : Coefficients de diffusion du nickel et de l'uranyle calculés avec le modèle RanTO, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).	205
Figure 97 : Coefficients de diffusion de l'eau dans calculés avec le modèle RanTO, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).....	206
Figure 98 : Distribution du sodium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.	216
Figure 99 : Distribution du césium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.	217

Figure 100 : Distribution du calcium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.	218
Figure 101 : Distribution du strontium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.	218
Figure 102 : Distribution du nickel (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), et sont définies en fonction de la distribution des cations.	219
Figure 103 : Distribution de l'uranium (vert), des oxygènes de l'uranyle (orange), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les régions (a) et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution de l'uranium.....	220
Figure 104 : Contours atomiques des ions Na ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , et Sr ²⁺ à la surface de la montmorillonite. Les atomes de la surface de l'argile sont représentés par les taches jaunes (st), violettes (at), gris (Ob), noir (O _{bis}). Les taches vertes représentent les ions situés dans la région (a), et les taches oranges les ions situés dans la région (c).....	223
Figure 105 : Coefficients de diffusion des ions dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Les valeurs présentées pour 41 H ₂ O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, bi-, tri-, et tétra- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c).	227
Figure 106 : Coefficients de diffusion de l'eau ions dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Les valeurs présentées pour 41 H ₂ O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, bi-, tri-, et tétra- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c).....	227
Figure 107 : Variation de la distance basale en fonction de la température pour différents cations et états d'hydratation...	234
Figure 108 : Distribution du sodium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.	235
Figure 109 : Distribution du césium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.	236
Figure 110 : Distribution du calcium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.	236
Figure 115 : Distribution du strontium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.	237

Figure 112 : Distribution du nickel (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.	237
Figure 113 : Distribution de l'uranium (vert), des oxygènes de l'uranyle, et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z, à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.....	238
Figure 114 : Coefficients de diffusion des ions dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. Les valeurs présentées pour 41 H ₂ O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, et bi-, tri- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c)).	240
Figure 115 : Coefficients de diffusion de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. Les valeurs présentées pour 41 H ₂ O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, et bi-, tri- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c)).	241
Figure 116 : Contours atomiques à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. En vert et orange (sodium, césium ou calcium), en rouge (oxygènes de l'eau), et en cyan (hydrogènes de l'eau). Les molécules oxygènes et hydrogènes représentés correspondent aux premiers pics des distributions de ces différents atomes aux figures 111C, 112C, et 113C.	242
Figure 117 : Contours atomiques à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. En vert et orange (strontium, nickel, ou uranium), en rouge (oxygènes de l'eau), et en cyan (hydrogènes de l'eau). Les molécules oxygènes et hydrogènes représentés correspondent aux premiers pics des distributions de ces différents atomes aux figures 114C, 115C, et 116C.	243

Liste des annexes

Annexe 1 : Courbes de gonflement et tableaux distances basales des états stables pour le lithium, le rubidium, le magnésium, et le baryum.....	275
Annexe 2 : Charge tétraédrique et octaédrique, composition ionique, et champs de forces utilisés dans certains des travaux expérimentaux et théoriques auxquels les résultats de ce travail sont comparés.....	280
Annexe 3 : Distribution atomique obtenue dans le cas du strontium à l'état mono-hydraté. Les deux espaces interfoliaires sont présentés, ainsi que les 4 surfaces de la montmorillonite susceptibles d'interagir avec les cations et les molécules d'eau.....	282
Annexe 4 : Image d'une configuration atomique de l'espace interfoliaire représentant les différentes orientations des hydrogènes de la molécule d'eau à la surface de la montmorillonite.....	283
Annexe 5 : Contours atomiques de surface des molécules d'eau et des ions Li^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+}	284
Annexe 6 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination des complexes à sphère externe.....	291
Annexe 7 : Positions des premiers maxima et minima, et nombres d'atomes d'oxygènes dans la première sphère de coordination des cations étudiés.....	293
Annexe 8 : Coefficients de diffusion absolus et relatifs calculés pour le magnésium, le baryum, et l'eau.....	304

Avant-propos

La production d'énergie et de l'électricité à partir des centrales nucléaires en France génère de plus en plus de déchets radioactifs pour lesquels des solutions de gestion doivent être trouvées. Le volume total de ces déchets, évalué à 1,32 millions de m³ après conditionnement à la fin de l'année 2010, sera doublé d'ici la fin de l'année 2020 selon les estimations de l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Dans le souci d'adopter des solutions adéquates de gestion pour ces déchets, l'ANDRA les a classés en fonction de plusieurs critères dont les deux principaux sont : le pouvoir radioactif (activité) et la durée de vie (période radioactive). Pour ceux de longue durée de vie et de radioactivité élevée, le stockage en couche géologique profonde est apparu comme la solution adéquate, et les études liées à ce sujet sont menées depuis plusieurs années dans le laboratoire de Bure. Ce laboratoire a été construit au sein même de l'argilite du Callovo-Oxfordien située entre 400 et 600 mètres de profondeur afin d'évaluer l'aptitude de cette roche à emprisonner les radionucléides pour éviter leur propagation dans la biosphère. Les études préliminaires ayant conduit au choix de cette formation géologique ont établi sa stabilité, et sa richesse en minéraux argileux qui lui confèrent des propriétés telles qu'une faible perméabilité, une capacité d'échange et de rétention ionique élevée, ou encore une capacité de gonflement en présence d'eau.

Ces propriétés seront donc mises à contribution pour confiner certaines substances contenues dans les déchets radioactifs sur de longues périodes de temps, diminuant ainsi de façon considérable leur nocivité pour l'environnement. Pendant la période de confinement, divers processus physico-chimiques sont susceptibles de se dérouler à l'interface eau-argiles et leur compréhension nécessite des études aussi bien à l'échelle macroscopique (dimensions de l'ordre du mètre, et temps de l'ordre du jour) qu'aux échelles atomique et moléculaire (dimensions inférieures au micromètre, et temps de l'ordre de la nanoseconde). L'utilisation de méthodes et outils expérimentaux assez sophistiqués ne permettent pas toujours d'avoir accès à l'échelle atomique.

La modélisation moléculaire apparaît dès lors comme un outil d'étude complémentaire. Elle permet à l'aide de méthodes théoriques et techniques informatiques, de reproduire le comportement des atomes et molécules afin de prédire leurs propriétés. Au fil des années elle apparaît comme une méthode incontournable dans de nombreux domaines, et ceci est dû notamment à l'amélioration des méthodes existantes et à la naissance de nouvelles, ce qui permet également d'améliorer la qualité des résultats qui dans plusieurs cas sont assez proches des observations expérimentales.

Dans ce travail la modélisation moléculaire a été utilisée pour étudier les aspects thermodynamiques, structuraux, et dynamiques caractérisant les interactions entre les particules d'argiles hydratées et quelques ions. L'objectif est de contribuer à l'amélioration de la compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface eau-argile à l'échelle microscopique, et qui sont non seulement importants dans le cadre du stockage géologique des déchets nucléaires, cadre dans lequel s'inscrit ce travail, mais aussi dans plusieurs autres processus géochimiques et environnementaux.

La structure du présent document s'étale sur 8 chapitres. Le premier sera consacré à une introduction générale qui va contextualiser les travaux effectués, et aborde la structure et les propriétés des argiles. Le deuxième chapitre sera voué à la dynamique moléculaire classique pour en expliquer le principe, les hypothèses, et les techniques utilisées. Le troisième chapitre s'intéressera à la description des modèles et méthodes utilisés dans le cadre de ce travail, tandis que le quatrième évoquera les techniques d'analyse utilisées et les propriétés déterminées. Les cinquièmes, sixièmes et septièmes chapitres seront liés aux différents objectifs fixés pour ce travail de thèse. Une conclusion générale, recensant les principaux aboutissements de ce travail viendra mettre un terme à ce document.

1. Introduction Générale

1.1 Contexte

Afin d'assurer la couverture des besoins en électricité sans cesse croissants, de nombreux pays ont fait le choix de l'électronucléaire. Ce secteur est caractérisé en France par l'existence de 58 réacteurs répartis sur 19 centrales nucléaires qui permettent d'assurer près de 75% des besoins en électricité tout en générant une quantité importante de déchets radioactifs (World Nuclear Association, 2014). Fin 2010, la proportion de déchets radioactifs provenant du secteur de l'électronucléaire était de 59 %, la partie restante se répartissant dans les domaines de la recherche (26 %), de la défense (11 %), de l'industrie non électronucléaire (3 %), et de la médecine (1 %) pour un volume total de plus de un million de m³ (Andra, 2012a). Afin de minimiser l'impact de ces déchets radioactifs sur les êtres vivants et l'environnement des solutions adéquates de gestion ont été adoptées. Ces dernières dépendent du pouvoir radioactif et de la durée de vie des déchets, mais surtout de la définition même d'un déchet radioactif.

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), un déchet radioactif représente toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle (AIEA, 2013). En France, et ce depuis la loi n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs), article L542-1-1 du code de l'environnement, est considéré comme déchet radioactif toute source radioactive pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée (Legifrance.fr, 2006). Cette dernière définition ne prend pas en compte de manière explicite les concentrations des différents radionucléides contenus dans ces déchets. En revanche, la gestion de ces déchets, assurée en France par l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) depuis la loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 (Legifrance.fr, 1991), établit plusieurs classes de déchets radioactifs en prenant en compte plusieurs critères : le niveau de radioactivité, et la période radioactive des radionucléides contenus dans les déchets, les caractéristiques physiques et chimiques de ces déchets, ainsi que leurs origines (Andra, 2012b). Toutefois les 5 grandes catégories de déchets définies par l'ANDRA sont basées sur l'activité (nombre de désintégrations que produit ce radionucléide par unité de temps) et la période radioactive (temps nécessaire pour que son activité initiale soit réduite de moitié).

Type de Déchets	Activité (en Bq/g)	Durée de Vie (en années)	Fin 2010		Solution de gestion
			Volume en %	Niveau de radioactivité en %	
Haute activité (HA)	10 ⁹		0,2 %	96 %	Stockage dans le Centre industriel de stockage géologique (Cigéo) à l'étude
Moyenne activité à vie longue (MA-VL)	10 ⁶	> 31	3 %	4 %	
Faible activité à vie longue (FA-VL)	10 ⁵	> 31	7 %	0,01 %	Stockage en subsurface à l'étude.
Faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC)	10 ⁵ - 10 ⁶	< 31	63 %	0,02 %	Centre de stockage de la Manche, puis de l'Aube.
Très faible activité (TFA)	< 100		27 %	< 0,01 %	Centre de stockage de l'Aube.

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs, activité et durée de vie, pourcentage en volume et en niveau de radioactivité de chaque type de déchet (en 2010), et solution de gestion utilisée (Andra, 2012b).

Le tableau 1.1 ci-dessus montre que des solutions de gestion appropriées existent et sont exploitées pour les déchets de type TFA et FMA-VC, les plus importants en termes de volume mais dont les contributions sont très faibles dans la radioactivité totale des déchets. En raison de leur "faible" radioactivité et de leur courte durée de vie, ils sont stockés en surface dans les centres de stockage de la Manche et de l'Aube. Les déchets de type FA-VL quant à eux ont un volume moins important et un pourcentage de radioactivité similaire aux précédents, mais étant donné leur longue durée de vie le stockage en surface apparaît inadapté et la solution de stockage en subsurface est étudiée pour ce type de déchets. Enfin, les déchets de type HA et MAVL concentrent à eux seuls l'essentiel de la radioactivité, ce qui en fait donc les déchets les plus nocifs, et ce pour des périodes de temps allant jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. Afin d'éviter la contamination de l'environnement et de protéger les êtres vivants vis-à-vis de la radioactivité émise par ces déchets, le stockage en couche géologique profonde a été retenu comme solution de gestion pour les déchets HA et MAVL. Ceci est contenu dans la loi n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, qui confie par ailleurs la responsabilité à L'ANDRA de mener des études sur ce sujet.

Le concept du stockage dit « multi-barrières » est représenté schématiquement comme le montre la Figure 1. De façon générale, il prévoit pour les déchets radioactifs devant être stockés en couche géologique profonde, une protection multiple autour de ceux-ci :

- Les déchets sont conditionnés dans du verre, du bitume, du béton, ou de l'acier.
- Par la suite, ils sont introduits dans des surconteneurs en acier ou en béton
- Les colis de déchets ainsi constitués sont placés dans des alvéoles aménagées dans la roche prévue pour accueillir les déchets.
- Le milieu géologique que constitue la roche représente la dernière barrière de protection.

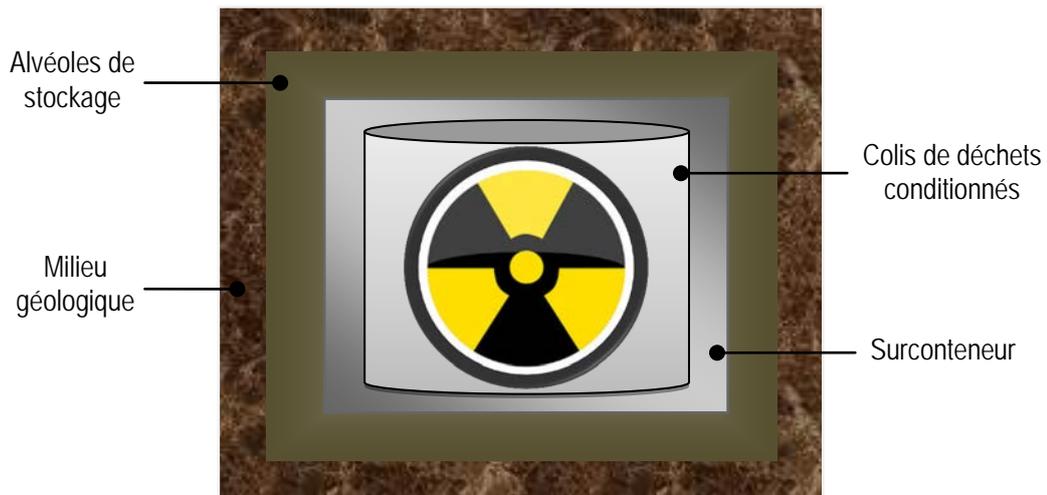


Figure 1 : Les différentes barrières de protection autour du colis de déchets de type HA et MAVL.

Cette multiple protection permet ainsi de garantir le confinement des déchets nucléaires pendant le temps nécessaire pour que leur radioactivité soit réduite au niveau des seuils fixés par les autorités compétentes comme non nocives pour les êtres vivants et l'environnement. Les barrières ouvragées sont susceptibles de se détériorer progressivement pendant la durée du stockage. Dans ce cas, la barrière géologique devra alors assurer l'isolement des déchets.

Il faut dire que le stockage en couche géologique profonde n'est pas étudié seulement en France mais aussi par plusieurs autres pays européens (Belgique, Suisse, Finlande, Russie, Allemagne, Suède, Grande-Bretagne), américains (Etats-Unis, Canada), et asiatiques (Chine, Japon, Inde). Même si les recherches sur le sujet ont débuté assez tôt (dans les années 1970) le stockage géologique des déchets radioactifs n'est effectif que dans le cas des Etats-Unis (le centre de stockage appelé Waste Isolation Pilot Plant, permettant de stocker depuis 1999 des déchets à vie longue issus pour la plupart du secteur militaire), mais ceci ne concerne pas les déchets à haute activité et vie longue pour lesquels les études sont toujours en cours. Une partie assez déterminante de ces études consiste

à choisir un site approprié pour la construction d'un laboratoire souterrain afin d'apporter des garanties sur la capacité de la roche à assurer le confinement des déchets radioactifs sur des durées de temps de l'ordre de centaines de milliers d'années.

1.2 L'argilite du Callovo-Oxfordien

En France, après plusieurs études préliminaires, la commune de Bure située dans la région Lorraine (département de la Meuse) a été choisie pour la construction d'un laboratoire de recherche souterrain (Laboratoire de Bure, situé à 490 mètres en dessous du sol) et les études qui ont été menées ont permis en 2006 que le stockage profond soit retenu par la loi française comme solution de gestion pour les déchets. La construction du centre industriel de stockage géologique (Cigéo) dans la région située à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne devrait débuter après son autorisation par la loi, ce qui permettrait alors le stockage des déchets dès 2025.

La géologie du site choisi pour la construction du Cigéo présente une succession de couches sédimentaires (Figure 2) dont celle du Callovo-Oxfordien, située entre 420 et 550 mètres de profondeur, et choisie pour la construction du laboratoire de Bure et du Cigéo. L'argilite du Callovo-Oxfordien présente les caractéristiques suivantes (Andra, 2005a) :

- Un environnement géologique stable (risque de séisme faible).
- Une couche argileuse régulière et homogène sur une grande surface.
- Une faible perméabilité.
- Une bonne résistance au creusement minier.
- De lentes circulations d'eau.

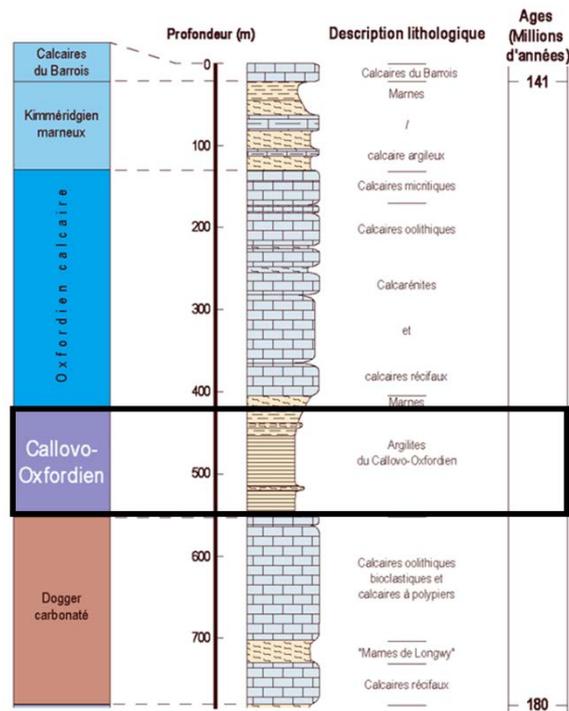


Figure 2 : Coupe géologique du site du Laboratoire de Meuse/Haute-Marne (Andra, 2005b).

Ces propriétés, qui font de l'argilite du Callovo-Oxfordien une couche géologique adéquate pour le confinement des déchets nucléaires, sont dues à la présence d'une variété de minéraux (voir Figure 3) notamment ceux de type argileux, représentant la fraction la plus importante (41 % de la composition totale). Cette composition est similaire à celle des argilites de Boom (Belgique), et de l'Opalinus (Suisse) (Nagra, 2002; ONDRAF/NIRAS, 2001) qui font l'objet du même type d'études en vue du stockage des déchets nucléaires à haute activité et à vie longue. La fraction argileuse de ces argilites contient principalement les argiles du groupe des illites et du groupe des interstratifiés illite/smectite. Ces derniers vont donc jouer un rôle important dans le comportement de la roche vis-à-vis des déchets radioactifs. La diversité de leurs structures, et leur omniprésence dans l'environnement continuent de susciter l'intérêt, étant donné que ces minéraux argileux, à travers leurs nombreuses propriétés favorables, jouent un rôle primordial dans de nombreux processus industriels, géochimiques et environnementaux. Quelques-unes de leurs applications seront citées dans la suite de ce manuscrit. Avant cela, intéressons-nous à leurs structures, dont la maîtrise est primordiale pour mieux appréhender leurs propriétés.

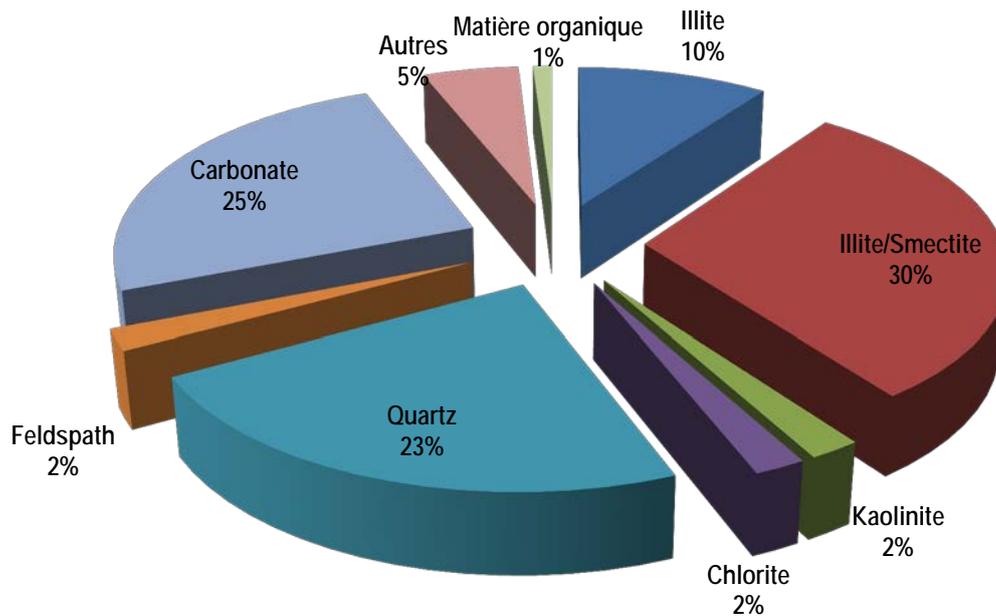


Figure 3 : Composition minéralogique moyenne du Callovo-Oxfordien (Caillaud *et al*, 2001)

1.3 Les argiles

Dans la littérature les termes *argiles* et *minéraux argileux* sont souvent utilisés l'un à la place de l'autre. C'est la raison pour laquelle Guggenheim et Martin (1995) ont proposé deux définitions pour ces deux termes. Une argile est alors selon eux, tout matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui passe à l'état plastique à des teneurs en eau appropriées, et durcit sous l'effet de la chaleur (séchage ou chauffage). Bien que constitués principalement de phyllosilicates (aluminosilicates ayant une structure en forme de feuillets), ils considèrent qu'une argile pourrait contenir d'autres matériaux conférant leur plasticité aux argiles, et susceptibles de durcir sous l'effet de la chaleur. Ces derniers font donc partie des minéraux argileux. Le tableau 2 regroupe les différents critères utilisés pour établir la distinction entre les deux classes de matériaux, il s'agit notamment de l'origine (naturelle ou synthétique), la taille, et le type de la composition (phyllosilicates ou autres matériaux). Dans ce manuscrit, le terme argile est celui qui conviendra le mieux au type de matériau qui fait l'objet des études reportées dans ce document.

Argile	Minéral argileux
Naturelle	Naturel et synthétique
$< 2 \mu\text{m}$ ou $< 4 \mu\text{m}$	Pas de critère de taille
Phyllosilicates	Peut inclure les non-phyllosilicates
Plasticité	Plasticité
Durcissement sous l'effet de la chaleur	Durcissement sous l'effet de la chaleur

Tableau 2 : Distinction entre argiles et minéraux argileux (Bergaya et Lagaly, 2006).

Les argiles, comme le montre la Figure 4, sont constituées d'un ensemble d'agrégats entassés de façon désordonnée et contenant plusieurs particules qui à leur tour résultent d'un empilement turbostratique de plusieurs couches. La combinaison des particules et des agrégats donne naissance à une structure multi-échelle qui se caractérise notamment par l'existence de micropores (porosité interfoliaire dont la taille est $< 2 \text{ nm}$), de mésopores (porosité interparticulaire dont la taille est $< 50 \text{ nm}$), et de macropores (porosité intergranulaire dont la taille est $> 50 \text{ nm}$) (Rouquerol *et al*, 1994).

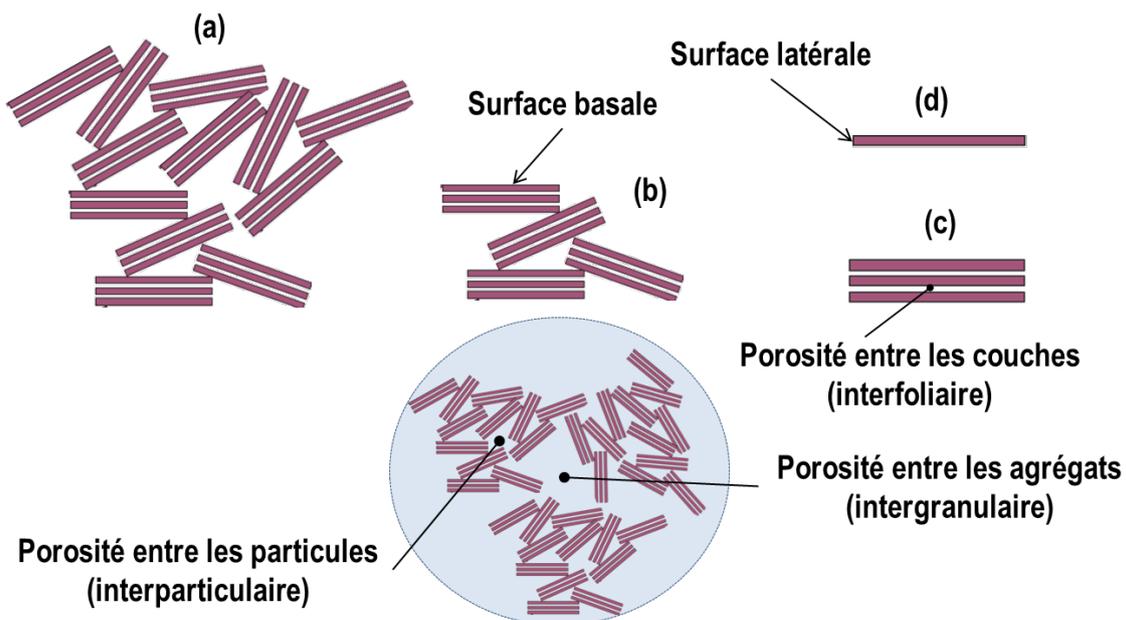


Figure 4 : Représentation simplifiée d'un assemblage d'agrégats (a), d'un agrégat constitué de plusieurs particules (b), d'une particule formée d'un empilement de couches (c) et d'une couche formée de plusieurs feuillets (d) (Bergaya et Lagaly, 2006). Les deux types de surfaces et les différents types de porosités sont aussi indiqués.

Les couches (Figure 4c) sont en général issues d'un agencement de plans de tétraèdres SiO_4 d'oxyde de silicium, et de plans d'octaèdres AlO_6 d'oxyde d'aluminium. La combinaison des plans tétraédriques

et octaédriques donne naissance à une structure en forme de feuillets, et c'est la raison pour laquelle les argiles sont souvent appelées phyllosilicates. La Figure 5 montre un tétraèdre et un octaèdre, ainsi que les plans formés par la combinaison de chaque type de polyèdre. Les oxygènes basaux et apicaux (Figure 5a, b, c) permettent respectivement de relier les tétraèdres entre eux, et les tétraèdres aux octaèdres (Figures 5d, e). La combinaison de plusieurs tétraèdres à travers les oxygènes basaux conduit à la formation d'une surface basale qui au niveau structural ressemble à une succession d'hexagones adjacents les uns aux autres (Figures 5d, e).

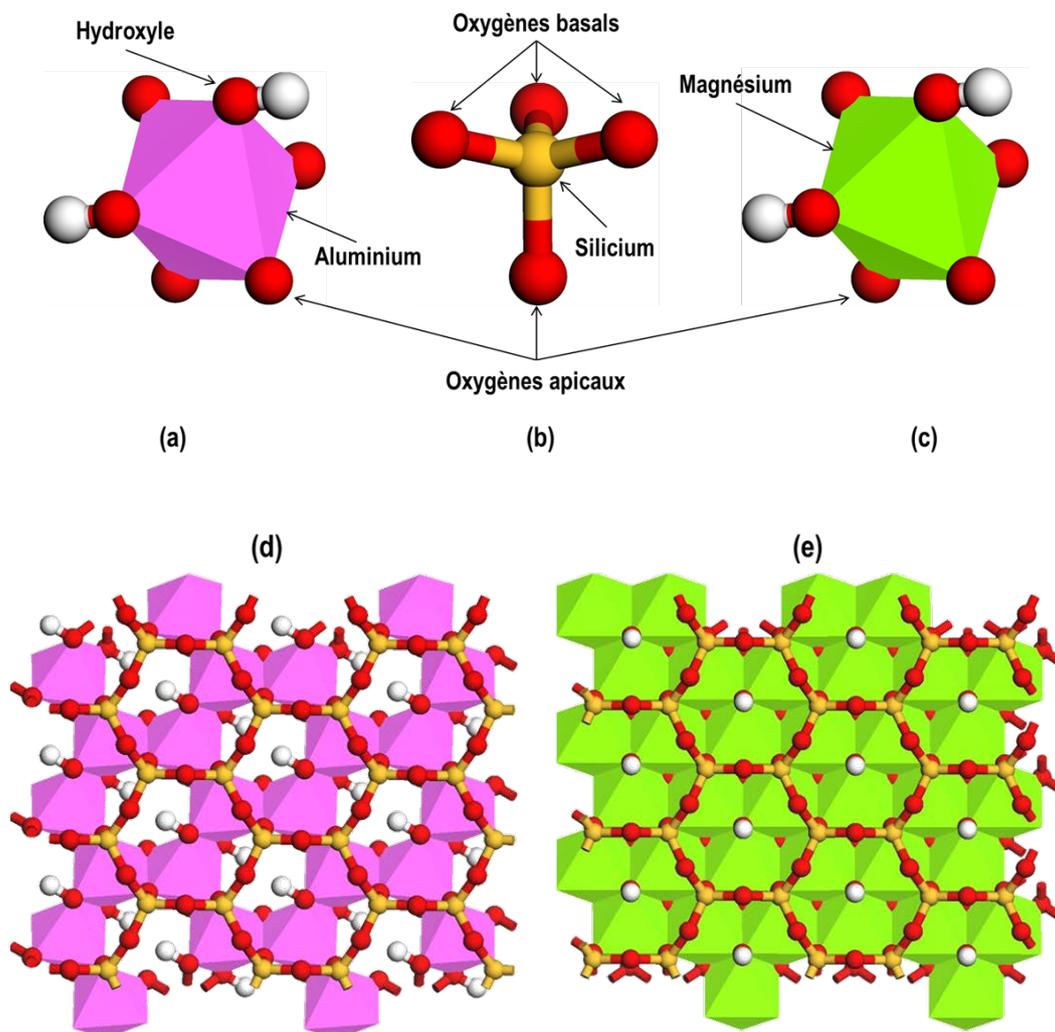


Figure 5 : Représentation d'un octaèdre d'oxyde d'aluminium (a), d'un tétraèdre d'oxyde de silicium (b), d'un octaèdre d'oxyde de magnésium (c), et de deux plans formés par la combinaison d'un feuillet tétraédrique avec un feuillet dioctaédrique (d), et un feuillet trioctaédrique (e).

En fonction du mode d'agencement des plans tétraédriques et octaédriques, on distinguera donc les trois principales familles d'argiles :

- Les argiles de type TO (ou 1:1) correspondant à la combinaison d'un feuillet octaédrique et d'un feuillet tétraédrique.
- Les argiles de type TOT (ou 2:1) où un feuillet octaédrique est relié à deux feuillets tétraédriques.
- Les argiles de type TOTO' (ou 2:1:1) où l'on retrouve une couche TOT et un autre feuillet octaédrique non relié entre eux.

Dans chacune de ces familles on retrouve des sous-catégories qui dépendent de plusieurs autres paramètres dont notamment : la nature du feuillet octaédrique, la charge de la couche, et la présence d'eau dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire). Ces critères sont regroupés dans le Tableau 3 qui présente une classification des argiles de la famille TOT dont fait partie l'argile qui est étudiée dans ce travail.

Charge par maille élémentaire (en e)	Espace interfoliaire	Groupe	Nature du feuillet octaédrique	Exemples
0	Vide	Talc-pyrophyllite	Diocatédrigue	Pyrophyllite
			Triocatédrigue	Talc
[-0,4 ; -1,2]	Cations et eau	Smectite	Diocatédrigue	Montmorillonite
			Triocatédrigue	Hectorite
[-1,2 ; -1,8]	Cations et eau	Vermiculite	Diocatédrigue	Vermiculite
			Triocatédrigue	Vermiculite
[-1,2 ; -2,0]	Cations	Illite	Diocatédrigue	Illite
			Triocatédrigue	Biotite
[-3,6 ; -4,0]	Cations	Micas	Diocatédrigue	Margarite
			Triocatédrigue	Clintonite
Variable	Feuillet hydroxyde $Mg_6(OH)_{12}$	Chlorite	Diocatédrigue	Donbassite
			Triocatédrigue	Nimite

Tableau 3 : Classification des argiles de type TOT et quelques exemples pour chaque catégorie (Martin *et al*, 1991).

1.3.1 La nature du feuillet octaédrique

Le feuillet octaédrique peut être dioctaédrique ou trioctaédrique. Pour établir la différence entre les deux cas, nous allons prendre deux argiles, la pyrophyllite et le talc, dont les compositions atomiques pour une maille élémentaire cristallographique, sont respectivement $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ et $\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Dans les deux cas, on a des atomes de silicium dans le feuillet tétraédrique, alors que le feuillet octaédrique est lui, occupé par Al (cation trivalent) dans le cas de la pyrophyllite et Mg (cation divalent) dans le cas du talc. Cette différence au niveau de la composition atomique conduit à un feuillet dioctaédrique (Figure 5d) en présence d'un cation trivalent, et à un feuillet trioctaédrique (Figure 5d) en présence d'un cation divalent. Au niveau de la structure cette différence s'observe à travers les oxygènes apicaux et groupements hydroxyles (OH) qui sont directement liés à deux atomes d'aluminium dans le feuillet dioctaédrique et à trois atomes de magnésium dans le feuillet trioctaédrique. Une autre différence est également notable au niveau de l'orientation des groupements hydroxyles, qui est perpendiculaire au feuillet trioctaédrique et quasiment parallèle au feuillet dioctaédrique.

1.3.2 La charge de la couche

Les cas de la pyrophyllite et du talc ont été précédemment évoqués, et ces deux argiles sont neutres, au regard de leur composition atomique. Toutefois, il existe dans la nature des argiles dont la composition chimique révèle la présence d'autres atomes dans les feuillets tétraédriques (Fe, Al) et octaédriques (Al, Mg, Fe) en plus du silicium et de l'aluminium (ou du magnésium). Ces atomes ont le plus souvent une taille similaire et une valence légèrement différente (le plus souvent inférieure) de celles des atomes déjà présents dans les feuillets de l'argile, et peuvent donc remplacer certains d'entre eux: on parle de substitutions isomorphiques. Ces substitutions isomorphiques créent une déficience de charges positives (ou un excès de charge négative) qui varie d'une argile à l'autre.

1.3.3 La présence d'eau dans l'espace interfoliaire

Le déficit de charges positives créées à la suite de substitutions isomorphiques dans les feuillets des argiles est compensé par la présence de cations aux surfaces (basale et latérale) et dans l'espace interfoliaire (Figure 4) de ces argiles, et éventuellement d'adsorption d'eau (Figure 6). La présence d'eau dans l'espace interfoliaire dépend du déficit de charge créée par les substitutions isomorphiques, et l'affinité des cations (présents dans l'espace interfoliaire) envers les molécules d'eau. Au niveau énergétique, ceci équivaut alors à une compétition entre l'énergie nécessaire pour ouvrir les feuillets et l'énergie d'hydratation des cations. Pour un déficit de charge élevée ($\geq 2.0 |e|$ par maille

élémentaire), la compensation nécessitera un nombre important de cations dans l'espace interfoliaire, ce qui va contribuer à une forte liaison des couches TOT dont la séparation nécessitera un apport d'énergie élevé. L'incorporation de l'eau dans l'espace interfoliaire ne pourra alors avoir lieu que si l'énergie d'hydratation du cation est très élevée. Dans le cas d'un déficit de charge faible ($< 2.0 |e|$ par maille élémentaire), la compensation nécessitera un nombre de cations moins important que dans le cas précédent. L'attachement des couches TOT sera plus faible, ce qui nécessitera donc une énergie moins importante pour séparer les couches TOT. La présence d'un cation à énergie d'hydratation élevée créera alors une condition supplémentaire favorable à la pénétration de l'eau dans l'espace interfoliaire.

Les argiles du groupe smectite sont avec celle du groupe illite parmi les plus répandues. La charge relativement faible des smectites leur permet d'incorporer de grandes quantités d'eau dans l'espace interfoliaire, ce qui provoque l'expansion des couches TOT. En plus de cette capacité de gonflage, les smectites ont également des surfaces très larges et très réactives, des capacités d'échange cationique élevées, et des propriétés catalytiques (Van Olphen, 1977; Velde, 1995; Perkins, 1998; LeBaron *et al*, 1999; Alexandre et Dubois, 2000; Ferrage *et al*, 2005; Greenwell *et al*, 2006;).

Ces propriétés particulières leur permettent de jouer un rôle important dans de nombreux processus géochimiques et environnementaux et technologiques. Elles influencent notamment le flux de diverses espèces ioniques dans l'hydrosphère et donc la composition des eaux naturelles. Elles participent à la catalyse de processus chimiques et biologiques qui se déroulent dans l'hydrosphère. Elles jouent également un rôle important au cours de la sédimentation, de l'exploration géochimique et du transport des nutriments et des polluants dans les plantes et les sols (Coughtrey *et al*, 1983; Davis et Hayes, 1987; Staunton, 1994). Dans le domaine industriel, les smectites sont utilisées en grande partie sous la forme de bentonite dont ils sont le constituant majoritaire (Onodera *et al*, 1998). Les bentonites ont de multiples usages (Caine *et al.*, 1999; Fahn et Schall, 1985; Grim, 1962; Harvey et Murray, 1997; Murray, 1999, 2000; Odom, 1984; Panpanit et Visvanathan, 2001; Philippakopoulou *et al.*, 2003). Elles sont très utilisées comme composants d'étanchéité dans différentes techniques de protection de l'environnement (Sutton et Sposito, 2001; Koch, 2002) comme dans l'isolement des décharges (LaGrega *et al*, 2001; Jo *et al*, 2006; Goreham *et al*, 2007;), et aussi dans le stockage géologique des déchets nucléaires (Bradbury et Baeyens, 2003; Andra, 2005b; Montes-H *et al*, 2005; Cleall *et al*, 2006; Samper *et al*, 2008). Dans le cadre du stockage en couche géologique, les smectites devront notamment limiter le flux d'eau à travers les colis déchets, réduire les vides technologiques grâce à leurs propriétés de gonflement, et ralentir la migration des radionucléides dans les milieux poreux environnants (Madsen, 1998; Pusch et Schomburg, 1999; Pusch et Yong, 2003).

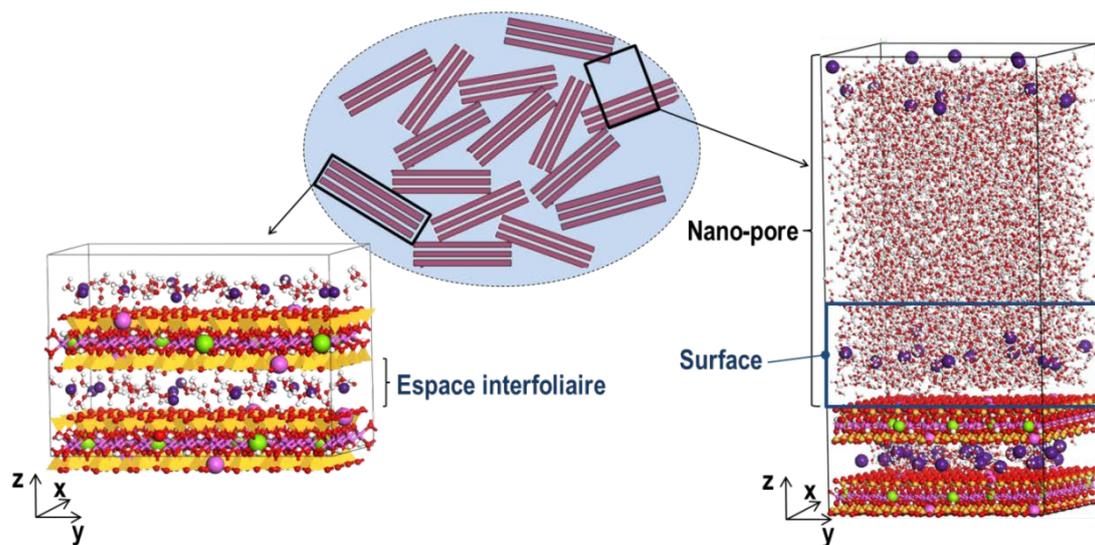


Figure 6 : Représentation schématique des différentes porosités traitées dans ce travail. Porosité interfoliaire (espace interfoliaire) et porosité interparticulaire (surface) de la montmorillonite.

Pour mieux comprendre et mesurer l'apport des smectites aussi bien dans le confinement des déchets que dans les divers autres processus listés précédemment, il est indispensable de mener des études à différentes échelles afin d'examiner la façon dont les phénomènes se déroulent dans chacune des porosités décrites à la Figure 4. En plus des différentes porosités, les particules d'argile présentent également deux types de surfaces réactives : les surfaces basales et les surfaces latérales encore appelées sites de bordure. Les surfaces basales ont déjà été décrites plus haut comme le résultat de la combinaison de plusieurs tétraèdres liés par leurs oxygènes basaux. Elles représentent la plus grande partie de la surface totale des argiles et comptent de nombreux sites d'adsorption potentiels. Les sites de bordure, de charge variable se forment après rupture des liaisons Si-O-Si et Al-O-Al pouvant alors être convertis en groupements silanols (SiOH) et aluminols (AlOH) (Güven, 1992) en milieu acide ($\text{pH} < 5$). On a alors une charge dépendante du pH, contrairement au cas des surfaces basales où la charge est permanente (Lagaly, 2006). Ceci induit alors des comportements différents vis-à-vis de l'eau et des cations : des réactions d'échange cationique aux surfaces basales, et des réactions de complexation aux surfaces latérales. Si les réactions d'échange cationique aux surfaces basales sont indépendantes du pH, les réactions de complexation aux surfaces latérales n'apparaissent que lorsque ce dernier est supérieur à 5, et deviennent plus importantes à mesure que le pH croît (Baeyens et Bradbury, 1997).

L'argile étudiée dans ce travail est la montmorillonite, l'argile la plus répandue du groupe des smectites. C'est d'ailleurs sous cette forme que l'on retrouve les smectites dans la bentonite. La

structure de type TOT de la montmorillonite est caractérisée par des substitutions isomorphiques (Si par Al ou Fe) et (Al par Mg ou Fe) respectivement dans les feuillets tétraédriques et octaédriques. Sa composition chimique générale (similaire pour les autres smectites dioctaédriques) est de la forme $Cat_{x+y+z+t}[Si_{8-x}Al_xFe_z](Al_{4-y}Mg_yFe_t)O_{20}(OH)_4, nH_2O$, où $y+t > x+y$ et Cat est un cation monovalent. Les valeurs de x , y , z , et t varient en fonction de l'origine de la montmorillonite. Pour certaines d'entre elles la charge totale est en grande partie concentrée dans les feuillets octaédriques, tandis que pour d'autres elle est distribuée entre les feuillets tétraédriques et octaédriques. En outre, il a été démontré par des travaux expérimentaux et de modélisation moléculaire que la répartition de la charge totale entre les deux types de feuillets a une influence sur certaines propriétés des smectites (Sato *et al.*, 1992b; Laird *et al.*, 1995; Chiou et Rutherford, 1997; Onodera *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 2008). Le choix de la composition chimique devra donc se faire en fonction du type de propriétés que l'on est amené à déterminer, et aussi de façon à pouvoir comparer les résultats à ceux disponibles dans la littérature. Dans cette optique, la composition chimique de la *montmorillonite du Wyoming* a été choisie. Elle est communément étudiée (en particulier en modélisation moléculaire) et prend en compte uniquement les éléments majeurs, et comporte des substitutions dans les feuillets tétraédriques et octaédriques. Sa formule correspond à $Cat_{x+y}[Si_{8-x}Al_x](Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, nH_2O$.

Les cations les plus fréquemment rencontrés dans la montmorillonite sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ (Newman, 1987; Tshipursky et Drits, 1984). Les ions Li^+ peuvent se retrouver dans les structures cristallines des minéraux argileux (Brindley et Brown, 1980) et sont également utiles pour le suivi des processus d'altération des roches silicatées dans l'environnement (Chan *et al.*, 1992, 2002; James et Palmer, 2000; Pistiner et Henderson, 2003; Kiskurek *et al.*, 2004; Rudnick *et al.*, 2004; Vils *et al.*, 2008, 2009). Etant donné qu'il existe de nombreuses données expérimentales pour les cations précédemment évoqués, il sera donc utile de les étudier afin de comparer les résultats issus des calculs théoriques de ce travail pour pouvoir juger de la qualité des modèles employés, qui serviront notamment à étudier d'autres cations importants dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. Ces derniers correspondent aux radio-isotopes ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U que l'on retrouve dans les déchets HA, et MA-VL (Andra, 2012b). Les ions Cs^+ sont connus pour avoir un comportement similaire à celui du potassium dans la montmorillonite (Berend *et al.*, 1995). De plus, ces éléments ont des propriétés chimiques similaires, ce qui fait que les ions Cs^+ peuvent facilement remplacer les ions K^+ dans la structure de la montmorillonite. C'est également le cas des ions Rb^+ (Emsley, 2011). Par ailleurs, les ions Sr^{2+} ont une chimie similaire aux ions Ca^{2+} et peuvent donc les substituer dans les minéraux (O'Day *et al.*, 2000). S'agissant du nickel, il existe sous sa forme radioactive (^{63}Ni) dans les déchets MA-VL (Andra, 2012b), et fait également des métaux lourds considérés comme des polluants

importants en raison de leurs effets toxiques et létaux (Chantawong *et al.*, 2003). De son côté, l'uranium peut exister principalement sous les deux états d'oxydation U(IV) et U(VI) dans les milieux naturels (Kremleva, 2009), et se retrouve principalement sous la forme U(VI) dans le site de stockage de Hanford (Liu *et al.*, 2004; McKinley *et al.*, 2006). En fonction des conditions thermodynamiques (pH, milieu oxygène/anoxique, ou oxydant/réducteur), plusieurs espèces correspondant à ces deux états d'oxydation sont donc susceptibles de se former. En milieu oxydant, on va alors retrouver l'uranium sous la forme de l'ion uranyle UO_2^{2+} (Zielinski *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2004; Zaidan *et al.*, 2003; Greathouse et Cygan, 2005), qui est très soluble et très mobile (Thomson *et al.*, 1986).

Les interactions ion-argile sont corrélées à la nature (taille et charge) du cation échangeable (Mooney *et al.*, 1952; Calvet, 1973; Suquet *et al.*, 1975; Schramm et Kwak, 1982; Sato *et al.*, 1992; Berend *et al.*, 1995; Cancela *et al.*, 1997; Cases *et al.*, 1997; Chiou et Rutherford, 1997; Whitley et Smith, 2004; Bergaya, 2006). Ainsi, les ions étudiés permettront de faire ressortir les corrélations entre les propriétés calculées et la nature des cations étudiés.

En dehors de sa composition chimique et complexité structurelle, la montmorillonite, tout comme les autres smectites, est aussi connue pour avoir une séquence d'hydratation scindée en plusieurs étapes dans la littérature :

- Hydratation des surfaces basales et latérales.
- Hydratation des cations interfoliaires (gonflement cristallin avec formation de couches d'eau.
- Gonflement osmotique dans l'espace interfoliaire et hydratation des autres porosités par condensation capillaire.

L'ordre de ces étapes varie d'un auteur à l'autre. Pour certains auteurs, l'adsorption d'eau sur les surfaces externes a lieu en premier (Nagelschmidt, 1936; Barshad, 1955). Pour d'autres en revanche, elle ne survient qu'après l'hydratation des cations dans l'espace interfoliaire (Marshall, 1937; Mering, 1946). Une autre approche soutient par ailleurs que l'ordre de ces deux étapes dépend de la nature du cation compensateur (Hendricks *et al.*, 1940; Keren et Shainberg, 1975). Au cours de l'hydratation des cations interfoliaires, on assiste à la formation de plusieurs états d'hydratation correspondant à la présence d'une, de deux, ou de trois couches, d'eau incorporée dans l'espace interfoliaire. Le nombre de couches dépend notamment de l'humidité relative du milieu et de la nature du cation interfoliaire. Cependant, les résultats expérimentaux obtenus par DRX (Diffraction des Rayons X) montrent que pour une humidité relative donnée, il n'existe pas d'états d'hydratation homogènes dans l'espace interfoliaire, mais plutôt, un mélange de plusieurs états d'hydratation avec un état majoritaire (Cases *et al.*, 1992, 1997; Berend *et al.*, 1995; Ferrage *et al.*, 2005, 2007).

Ce travail s'est intéressé aux porosités interfoliaire et interparticulaire séparément, en étudiant indépendamment le comportement des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Par ailleurs, seules les surfaces basales ont été étudiées tout en considérant l'hypothèse d'une hydratation homogène.

1.4 Objectifs de la thèse

Les travaux de cette thèse se veulent être une contribution à la compréhension à l'échelle microscopique des interactions smectite-cations- eau à la surface et dans l'espace interfoliaire. Ainsi, la dynamique moléculaire est utilisée pour les étudier. Le chapitre suivant sera consacré à la description de cette méthode. Avant d'y parvenir, il est important d'établir clairement les problématiques qui ont été traitées dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, ce travail s'est focalisé sur les propriétés d'hydratation, à l'adsorption, et à la mobilité de l'eau et des cations cités précédemment dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour une température donnée (298 K). Pour cela, trois modèles de montmorillonite (qui seront décrit de façon exhaustive dans le chapitre 3) ont été développés en tenant compte de la diversité structurelle qui émane de la distribution des substitutions isomorphiques dans les feuillets des smectites. Ils ont été utilisés afin de vérifier si les propriétés déterminées diffèrent de façon significative d'un modèle à l'autre.

Dans un deuxième temps, l'un des modèles de la première partie a été utilisé pour étudier l'adsorption et la mobilité des mêmes espèces à la surface de la montmorillonite, toujours pour une température égale à 298 K.

La dernière problématique abordée dans ce travail a été d'étudier l'influence de la température sur les propriétés évoquées précédemment dans l'espace interfoliaire et la surface de la montmorillonite. Ceci a été fait en comparant les résultats obtenus pour une température de 298 K à ceux déterminés lorsque celle-ci est égale à 363 K, la température maximale attendue au sein de la roche du Callovo-Oxfordien dans les conditions de stockage (Andra, 2005a).

Dans chacune des parties listées ci-dessus, une brève revue de la bibliographie est réalisée, tout en comparant les résultats de ce travail à ceux disponibles dans la littérature.

2. La dynamique moléculaire

Dans le chapitre précédent, après avoir situé le contexte de ce travail, la structure atomique et la composition chimique de la montmorillonite ont été abordées. Dans le chapitre présent, l'objectif est de s'étendre sur la modélisation moléculaire, et plus précisément la dynamique moléculaire. Ceci passera par l'explication du principe de la méthode, et des différentes notions importantes pour sa compréhension, tout en mettant l'accent sur les aspects qui ont été utilisés.

De nombreuses méthodes expérimentales basées sur la diffraction des neutrons, ou des rayons X, ou sur des techniques spectroscopiques (Infrarouge, Résonance Magnétique Nucléaire) permettent d'étudier les phénomènes (adsorption, précipitation) se déroulant à la surface des argiles. Seulement, compte tenu de la complexité de la structure et de la composition des argiles et d'autres minéraux hydratés et des incertitudes inhérentes aux méthodes expérimentales, il est important d'appliquer des modèles moléculaires théoriques pour améliorer la compréhension fondamentale à l'échelle atomique, l'interprétation, et la prévision de ces phénomènes (Cygan *et al*, 2004a). L'un des moyens d'y parvenir est d'utiliser la modélisation moléculaire. Elle se définit comme étant un ensemble de méthodes théoriques et de techniques informatiques utilisées pour modéliser le comportement des atomes ou molécules dans le but de comprendre les propriétés de leurs assemblages (sous forme de matériaux par exemple) en fonction de leurs interactions microscopiques (Leach, 2001). Sa contribution à la compréhension des propriétés des argiles et notamment de la montmorillonite, grandit au fil des années (Skipper *et al*, 1991, 1995a, 1995b, 2006; Boek *et al*, 1995a, 1995b; Chang *et al*, 1995, 1997, 1998; Karaborni *et al*, 1996; Skipper, 1998; Chatterjee *et al*, 1999, 2004; Chavez-Paez *et al*, 2001a, 2001b; Sutton et Sposito, 2001, 2006; Marry *et al*, 2002; Marry et Turq, 2003; Tambach *et al*, 2004; Cygan *et al*, 2004b, 2009; Pablo *et al*, 2005; Greathouse et Cygan, 2005; Meleshyn et Bunnenberg, 2005; Malikova *et al*, 2006; Rotenberg *et al*, 2007, 2010; Berghout *et al*, 2010; Botan *et al*, 2010; Bourg et Sposito, 2010; Mignon *et al*, 2010; Michot *et al*, 2012) et les différentes techniques utilisées sont désormais capables d'explorer ses propriétés microscopiques de façon quantitative.

Les deux principales méthodes de modélisation moléculaire sont la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo. Ces deux méthodes diffèrent notamment par la façon dont elles sont appliquées à un système donné. En effet, la méthode de Monte Carlo est basée sur l'échantillonnage aléatoire d'un système dans l'espace de phase (ensemble de toutes les configurations possibles d'un système). Cet échantillonnage permet alors de générer des configurations d'équilibre selon la distribution de Boltzmann (Hinchliffe, 2008). La dynamique moléculaire quant à elle, fait évoluer le système à travers l'espace des phases de façon à générer des configurations en conformité avec les lois du mouvement de Newton (équation (1)).

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} \quad (1)$$

m_i , est la masse de l'atome i , a_i et F_i qui sont des fonctions de la position et de la vitesse de l'atome i sont respectivement son accélération et la force d'interaction entre cet atome et tous les autres atomes du système. Dans l'équation (1), la force dérive du potentiel d'interaction E_i entre l'atome i et les autres atomes du système et est défini de la manière suivante :

$$F_i = -\nabla_i E \quad (2)$$

Avec les deux méthodes (Monte Carlo et dynamique moléculaire) l'énergie totale du système (équivalent au hamiltonien H) est la somme des énergies cinétique (premier terme de droite de l'équation (3)) et potentielle (second terme de droite de l'équation 3), et s'écrit alors de la forme :

$$H(r, p) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + E_p(r) \quad (3)$$

où r et p qui représentent respectivement les coordonnées et quantités de mouvement des atomes du système. Contrairement à la méthode de la dynamique moléculaire, la contribution cinétique dans l'équation (3) est constante dans la méthode de Monte Carlo puisque l'énergie cinétique est constante (trajectoire indépendante du temps), et seule la contribution potentielle liée aux configurations du système est déterminée.

Les configurations du système obtenues par la méthode de Monte Carlo sont distribuées de façon aléatoire dans l'espace de phase, tandis que dans le cas de la dynamique moléculaire, elles sont toutes corrélées entre elles. En théorie, les méthodes de Monte Carlo et de dynamique moléculaire peuvent être utilisées pour calculer des propriétés statiques (indépendantes du temps) d'un système et conduire aux mêmes résultats. Ceci est notamment dû à la théorie de l'ergodicité, qui stipule que la moyenne temporelle d'une propriété d'un système thermodynamique est égale à la valeur obtenue en calculant la moyenne de la même propriété pondérée sur l'ensemble des micro-états du système thermodynamique. En revanche, seule la dynamique moléculaire permet de déterminer des propriétés dépendantes du temps. C'est la raison pour laquelle elle a été utilisée dans ce travail, dans la mesure où la détermination des coefficients de diffusion est nécessaire pour évaluer la mobilité des ions et de l'eau dans la montmorillonite.

Au regard de ce qui précède, on peut définir la dynamique moléculaire comme une méthode de simulation numérique qui permet d'étudier pendant un temps donné, l'évolution d'un système constitué d'un ensemble d'atomes soumis aux lois du mouvement de Newton. Comme la méthode de Monte Carlo, elle repose sur la mécanique statistique dont le but est la compréhension et la prévision des phénomènes macroscopiques et le calcul des propriétés macroscopiques à partir des interactions entre les atomes qui constituent un système donné (McQuarrie, 2000). De ce fait, si une simulation prédit des

propriétés macroscopiques exactes, les événements microscopiques décrits dans la simulation pourront donc être considérés comme assez proche de la réalité. L'un des concepts clés dans la mécanique statistique est la notion d'ensemble statistique. Un ensemble statistique peut être vu comme une collection virtuelle d'un très grand nombre de systèmes ou micro-états, chacun construit pour être une réplique du système thermodynamique réel, au même état d'équilibre, et dont les propriétés sont à l'étude (Fogiel, 1981). En simulation moléculaire, les ensembles statistiques correspondent à des boîtes de simulations constituées d'un nombre d'atomes dans un volume donné et dont l'état thermodynamique est régi par des valeurs de température et de pression définies. Chaque ensemble statistique est décrit et caractérisé par une fonction de partition. Cette dernière est une fonction de paramètres comme la température, le nombre d'atomes, ou le volume de l'ensemble et permet à travers des opérations mathématiques de dériver la plupart des propriétés thermodynamiques de l'ensemble.

Les ensembles statistiques les plus courants, dont ceux utilisés dans ce travail, sont décrits dans les paragraphes suivants. L'accent sera mis non pas sur les expressions de leurs fonctions de partition qui sont décrites en détail ailleurs (exemple (McQuarrie, 2000)), mais plutôt sur leur principe et les propriétés que chacun de ces ensembles peut permettre d'obtenir dans le cadre des études faisant l'objet de cette thèse.

2.1 Ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique est aussi appelé ensemble *NVE* à nombre d'atomes (N), volume (V), et énergie totale (E) constants. Il est donc formé d'un ensemble de micro-états de mêmes valeurs *NVE* mais complètement isolés les uns des autres et aussi de l'environnement, mais dans lesquels il existe un échange d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. Au cours des simulations moléculaires, cet ensemble permettra de générer des configurations d'énergie équivalentes (ou très peu différentes), de façon à obtenir des trajectoires non biaisées. Il est alors considéré comme le plus approprié pour le calcul des propriétés dynamiques (Marry *et al*, 2002) qui constituent l'un des objectifs de ce travail.

Toutefois, puisque l'énergie est constante, la température va varier au cours de la simulation et nécessite d'être corrigée pour reproduire la valeur souhaitée. Ceci se fait alors en ajustant les vitesses des atomes lorsque cela est nécessaire pour modifier l'énergie cinétique correspondante, puisque cette dernière est liée à la température par l'équation :

$$\frac{3}{2} N k_B T = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle \quad (4)$$

avec N est le nombre d'atomes du système, k_B est la constante de Boltzmann, T la température, et v_i la vitesse de l'atome i . Par ailleurs, l'utilisation de cet ensemble requiert aussi la connaissance du volume d'équilibre correspondant au nombre d'atomes N étudié. C'est la raison pour laquelle dans des travaux précédents, le volume et la température (donc l'énergie cinétique) du système étudié sont le plus souvent équilibrés à l'aide des ensembles canonique et/ou isobare-isotherme (qui sont abordés ci-dessous) avant d'étudier ce dernier dans l'ensemble NVE (Marry *et al*, 2002; Malikova *et al*, 2004; Zheng et Zaoui, 2011, 2013).

2.2 Ensemble canonique

L'ensemble canonique, encore appelé ensemble NVT est aussi très utilisé dans les simulations moléculaires étant donné qu'il est plus simple de contrôler la température plutôt que l'énergie. Les grandeurs constantes sont les mêmes que celles de l'ensemble microcanonique, excepté l'énergie totale (E) qui est remplacée ici par la température (T). Les micro-états de cet ensemble ont les mêmes valeurs NVT et il existe entre eux un échange d'énergie thermique. La variation de l'énergie du système va entraîner des fluctuations de température qui sont alors équilibrées en mettant le système «au contact» d'un réservoir virtuel de chaleur appelé thermostat. Celui-ci aura pour rôle de récupérer ou de fournir de l'énergie cinétique au système afin d'équilibrer la température de ce dernier.

Comme dans l'ensemble microcanonique, l'utilisation de l'ensemble canonique requiert la connaissance du volume d'équilibre du système étudié (par exemple le volume correspondant à la présence d'un certain nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de l'argile). Il peut être calculé simplement (comme dans le cas du volume correspondant à un certain nombre molécules d'eau pour une densité donnée) ou alors déterminé en simulant le système dans l'ensemble isobare-isotherme (sous-section 2.3). Une fois que ce volume est connu, l'ensemble NVT peut alors être utilisé et les atomes et molécules du système étudié évoluent vers les configurations correspondant à la distribution de Boltzmann à volume et température constants pour permettre ensuite de déterminer les propriétés dynamiques comme le coefficient de diffusion.

2.3 Ensemble isobare-isotherme

L'ensemble isobare-isotherme ou ensemble NPT , a un nombre d'atomes (N), la pression (P), et la température (T) constants. Les conditions de pression et températures constantes correspondent d'ailleurs à celles dans lesquelles sont effectuées bon nombre d'expériences. Si les deux ensembles statistiques évoqués ci-dessus permettent de calculer les propriétés dynamiques et structurales, ils ne sont pas indiqués si l'on souhaite par exemple déterminer les propriétés d'hydratation des argiles (distance basale, énergie d'hydratation, d'immersion). L'ensemble isobare-isotherme apparait alors comme le plus indiqué pour ce type de problème. En effet, pour un nombre d'atomes donné dans le système, le volume de dernier varie au cours de la simulation pour mieux agencer les atomes présents. En plus de cet échange d'énergie mécanique, il existe aussi entre les micro-états de cet ensemble un échange d'énergie thermique entraînant ainsi des fluctuations de la température et de la pression.

Pour maintenir ces deux grandeurs aux valeurs désirées le système est "mis au contact de réservoirs de chaleur et de pression", appelés respectivement thermostats et barostats. Ces réservoirs sont évidemment virtuels, mais au cours des simulations moléculaires ils sont implémentés à travers des équations mathématiques de réajustement de la pression et de la température lorsque ces grandeurs dévient des valeurs désirées.

2.4 Ensemble grand-canonique

L'ensemble grand canonique est l'ensemble μVT , à potentiel chimique (μ), température (T), et volume (V) constants, contrairement au nombre d'atomes (N) et à l'énergie totale du système (E) qui varie. Cet ensemble est approprié pour l'étude des phénomènes physiques tels que l'adsorption ou la nucléation. Il constitue par ailleurs une alternative à l'ensemble isobare-isotherme pour l'étude des propriétés de gonflage des argiles. Au lieu de déterminer le volume correspondant à un certain nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire d'une smectite comme dans le cas de l'ensemble NPT , il sera question ici de déterminer le nombre de molécules correspondant à un volume donné. L'utilisation d'un thermostat est aussi importante pour assurer la conservation de la température.

2.5 Thermostats et barostats

Les thermostats et barostats sont des méthodes utilisées respectivement pour contrôler la température et la pression au cours des simulations. Leurs utilisations sont indispensables dans les cas des deux ensembles statistiques évoqués ci-dessus. En effet, les expériences à énergie constante sont rares, et il en est de même en modélisation moléculaire. Les variations d'énergie cinétiques consécutives aux collisions entre les atomes d'un système donné entraînent des variations de température, puisque ces deux grandeurs sont corrélées (équation (4)). Au cours des simulations donc, il sera possible d'ajuster la température du système en augmentant ou en diminuant l'énergie cinétique totale. C'est ce principe qu'utilisent la plupart des thermostats employés en modélisation moléculaire.

Pour ce qui est du contrôle de la pression, il est réalisé en ajustant le volume du système pour que ce dernier corresponde à la pression voulue, et en redimensionnant les coordonnées des atomes de ce système pour le nouveau volume.

Plusieurs approches sont utilisées pour contrôler la température et/ou la pression au cours des simulations numériques. Dans ce travail, la méthode de Nosé-Hoover (Nosé, 1984; Hoover, 1985) utilisée peut être implémentée dans les ensembles NVT et NPT et donc permettre dans le second cas de contrôler la température et la pression en même temps. Le contrôle de la température dans cette méthode se fait en insérant un coefficient de friction dans les équations du mouvement modifiant les équations du mouvement. L'équation (1) devient alors :

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \xi \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (5)$$

$$\text{avec} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{3Nk_B}{Q} [T_t - T_0] \quad (6)$$

Dans les équations précédentes, Q la masse associée au coefficient de friction ξ , et T_0 et T_t représentent la température initiale (température désirée) et celle à l'instant t . En outre la masse $Q = 3Nk_B T_0 \tau_T^2$ où τ_T est la constante de temps du thermostat qui représente le temps au bout duquel un réajustement de la température est effectué.

Le contrôle de la pression avec la méthode Nosé-Hoover se fait de manière similaire, en introduisant un coefficient d'ajustement du volume η . Il est lié au volume et la pression du système par l'équation (7) ci-dessous où V est le volume du système, P_0 et P_t représentent la pression initiale

(pression désirée) et celle à l'instant t , τ_P est la constante de temps du barostat qui représente le temps au bout duquel un réajustement de la pression est effectué.

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Nk_B T_0 \tau_P^2} V [P_t - P_0] \quad (7)$$

Le choix des valeurs de τ_T (de Q) et de τ_P est donc très important. Pour des valeurs très faibles les changements d'énergie cinétique et du volume sont trop fréquents, ce qui génère des configurations "artificielles", tandis que pour des valeurs très grandes, la température et la pression peuvent dévier largement des valeurs désirées avant d'être réajustées ceci peut conduire à un réajustement inefficace. Au cours des calculs effectués dans ce travail, la température a été ajustée plus fréquemment ($\tau_T = 10$ fs) que la pression ($\tau_P = 1000$ fs). L'utilisation de thermostats et barostats n'a pas pour objectif de fixer la température et le volume, car ceci ne permettrait pas aux atomes de se mouvoir selon leurs vitesses "réelles" et de générer les configurations conformes avec les lois du mouvement de Newton. En réalité l'objectif visé par ces méthodes est d'effectuer des petits ajustements lorsque la température et la pression du système dévient largement des valeurs désirées, de façon à obtenir à la fin du calcul des valeurs moyennes proches de celles souhaitées.

Dans le cas la méthode de Monte Carlo tout comme avec la dynamique moléculaire, la connaissance à chaque instant de l'énergie d'interaction entre un atome donné et tous les autres atomes du système est indispensable. En dynamique moléculaire c'est à partir des énergies à un instant t que les accélérations, les vitesses et les coordonnées des atomes sont dérivées, avant d'être ajustées (en utilisant des thermostat et barostats) ou utilisées pour déterminer les positions des atomes à l'instant $t+1$ et générer ainsi une trajectoire. Dans les deux sections qui vont suivre les méthodes de calcul d'énergie et de génération des trajectoires utilisées dans ce travail sont explicitées.

2.6 Potentiels d'interaction

Pour décrire de façon correcte la trajectoire d'un ensemble d'atomes, il est important de décrire leurs interactions de manière adéquate. En fonction du type de propriétés à déterminer, on peut soit traiter les interactions au niveau atomique, ou alors les considérer au niveau électronique. Par ailleurs, il est important de considérer la taille du système étudié : ce dernier doit être assez grand pour pouvoir simuler la situation réelle, tout en restant «raisonnablement petit» pour pouvoir correspondre aux ressources de calcul informatiques disponibles. Les temps de calcul tout comme l'espace de stockage

croissent proportionnellement au nombre d'atomes du système. Ce nombre sera alors plus important si les électrons sont pris en compte dans les calculs. C'est par exemple le cas, si l'on s'intéresse à l'étude des sites de bordure des argiles où la protonation et la déprotonation des groupements silanols et aluminols doivent être considérés. Ce travail s'est limité à la seule étude des surfaces basales de la montmorillonite pour lesquelles il n'est pas indispensable de considérer les interactions électroniques. Pour un système de même taille (nombres d'atomes identiques), la prise en compte de ces interactions de manière explicite aurait d'ailleurs entraîné des calculs très longs sans forcément augmenter la précision des résultats obtenus pour les problèmes traités dans ce travail. En outre, pour diminuer le temps de calcul, il aurait alors fallu réduire la taille du système (nombre d'atomes), ce qui ne constitue pas un atout lorsqu'on veut reproduire les observations expérimentales, puisque même les systèmes biomoléculaires les plus larges étudiés en simulations moléculaire comportent nombre de molécules largement inférieur au nombre d'Avogadro, caractéristique du nombre d'atomes dans les systèmes réels.

Les interactions entre les atomes ont été traitées de manière classique à l'aide des champs de force. Un champ de force est un ensemble de paramètres incorporés dans des fonctions mathématiques utilisées pour décrire l'énergie potentielle d'un système d'atomes interagissant entre eux. Les méthodes classiques (utilisation des champs de force pour décrire les interactions) ne nécessitent pas d'énormes quantités de ressources informatiques comparées aux méthodes quantiques. De plus, elles prennent en compte les effets électroniques de manière implicite, étant donné que les paramètres d'interactions incorporés dans les champs de force sont dérivés à l'aide de calculs quantiques. La forme générale simplifiée de l'énergie potentielle d'un système s'écrit alors $U = U_{\text{liées}} + U_{\text{non-liées}}$ et représente la somme des énergies potentielles provenant des interactions liées (élongation, flexion et torsion) et des interactions non-liées.

Ci-dessous, la figure 7 montre les différents types d'interactions que l'on retrouve dans chacune des deux catégories mentionnées plus haut, ainsi que les fonctions mathématiques permettant de les évaluer. Les valeurs des paramètres utilisés seront données plus loin dans le troisième chapitre.

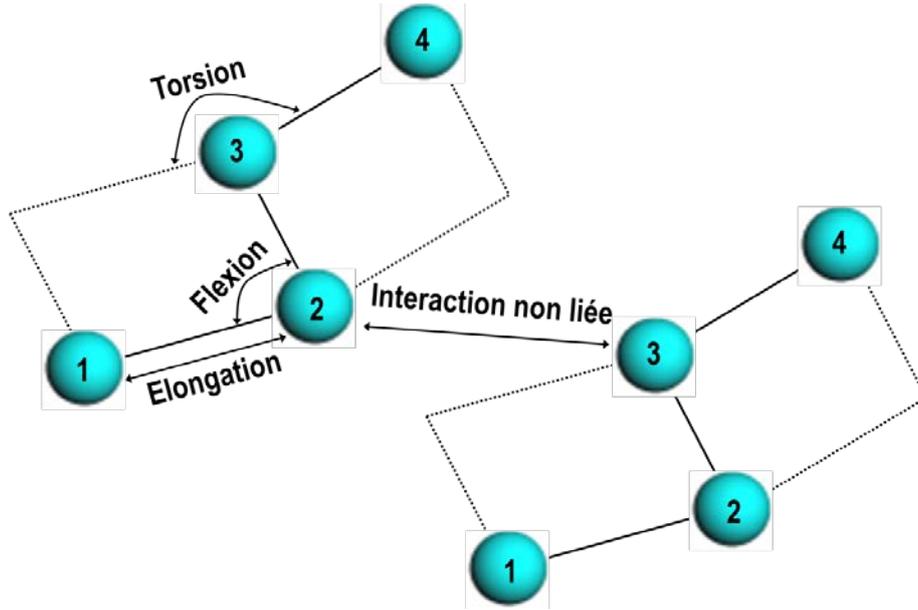


Figure 7 : Représentation schématique des interactions liées et non-liées

2.6.1 Interactions liées

Ce type d'interaction concerne les atomes qui sont reliés entre eux par des liaisons covalentes. On y distingue les interactions d'élongation, interactions de flexion, et interactions de torsions (qui n'ont pas été utilisées dans ce travail). Ces interactions ont été décrites à l'aide de fonctions harmoniques. Son expression mathématique pour la valeur totale de toutes les interactions de ce type dans un système contenant N atomes est donnée par :

$$U_{\text{élongation}} = \sum_{m=1}^{N_{\text{liaisons}}} k_m (r_m - r_{m0})^2 \quad (8)$$

$$U_{\text{flexion}} = \sum_{l=1}^{N_{\text{angles}}} k_l (\theta_l - \theta_{l0})^2 \quad (9)$$

N_{liaisons} , N_{angles} sont le nombre total de liaisons et d'angles, k_m et k_l sont respectivement les constantes de force d'élongation et de flexion de la m -ième liaison et du l -ième angle dans le système, tandis que r_{m0} et θ_{m0} sont leurs valeurs d'équilibre correspondantes. L'énergie potentielle des interactions liées calculées dans ce travail est alors la somme des contributions provenant des élongations des liaisons et de la flexion des angles entre ces liaisons : $U_{\text{liées}} = U_{\text{élongation}} + U_{\text{flexion}}$.

2.6.2 Interactions non-liées

Comme leur nom l'indique, ces interactions concernent les atomes qui ne sont pas liés les uns aux autres. Les interactions non-liées sont regroupées en deux grandes catégories : les interactions de van der Waals, et les interactions électrostatiques.

Les interactions de van der Waals sont définies comme les interactions attractives ou répulsives (entre les atomes d'une même molécule ou de molécules différentes), autres que celles dues à la formation de liaisons ou à des interactions électrostatiques des ions ou groupes ioniques entre eux ou avec des molécules neutres (Mcnaught et Wilkinson, 1997). Elles regroupent les interactions dipôle-dipôle (forces de Keesom), dipôle-dipôle induit (forces de Debye), et dipôle induit-dipôle induit (forces de dispersion de London). Il existe plusieurs expressions mathématiques permettant d'évaluer ces interactions, et leurs formes dépendent généralement du système étudié. Le potentiel (12-6) de Lennard-Jones dont l'expression est donnée par l'équation (10) a été utilisé dans ce travail. Sa forme simple et le nombre de paramètres faible font de ce champ de forces l'un des plus utilisés.

$$U_{LJ} = \sum_{i=1}^{N_{tot}} \sum_{j=i+1}^{N_{tot}} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10)$$

Les termes $(1/r_{ij})^{12}$ et $(1/r_{ij})^6$ font que ce potentiel décroît très vite avec l'augmentation de la distance. On a donc à faire à des interactions de courte portée. Dans cette équation, N_{tot} est le nombre total d'atomes dans le système, r_{ij} la distance entre les atomes i et j , σ_{ij} and ε_{ij} sont les paramètres de Lennard-Jones pour l'interaction entre les atomes i et j . Les paramètres de Lennard-Jones pour une paire d'atomes interagissant entre eux sont obtenus à partir de leurs paramètres individuels en utilisant les règles de combinaison de the Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (10a)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (10b)$$

Les interactions électrostatiques ont été déterminées en utilisant le potentiel de Coulomb qui permet donc d'évaluer les interactions entre les atomes chargés.

$$U_{\text{Coul}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{tot}}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (11)$$

q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j . Contrairement au potentiel de Lennard-Jones le potentiel de Coulomb décroît très lentement quand la distance augmente, et il s'agira donc dans ce cas des interactions de longue portée.

Les paramètres des équations (8) à (11) sont spécifiques à un atome ($\sigma_i, \epsilon_i, q_i$), une liaison (r_{m0}, k_m) ou un angle (θ_{m0}, k_i). Leurs valeurs sont définies de façon à pouvoir reproduire pour un système (phase solide, liquide, ou gazeuse) donné, certaines de ses propriétés expérimentalement et/ou déterminées par des calculs quantiques. Ainsi, un atome peut avoir des paramètres distincts dans deux systèmes différents, ou dans deux simulations différentes en fonction des propriétés auxquelles on s'intéresse. Les paramètres utilisés dans ce travail ont été choisis de façon à reproduire la structure et les propriétés thermodynamiques (énergie d'interaction et pression) de l'eau (Berendsen *et al*, 1981; Teleman *et al*, 1987), ainsi que les structures et propriétés spectroscopiques d'une gamme de matériaux hydratés (Cygan *et al*, 2004a). Ces derniers sont présentés à la section 3.2.

2.7 Techniques standard de simulation

Lors des simulations moléculaires, le calcul des énergies d'interaction passe par la résolution de trois problématiques majeures. La première est de savoir comment traiter les bords des boîtes de simulation puisque les atomes qui s'y trouvent ne peuvent pas interagir avec le même nombre d'atomes que ceux situés au centre de la boîte. Les deuxième et troisième problématiques concernent le traitement des interactions de longue et de courte portée. D'une part, au cours des simulations, les interactions de longue portée (interactions électrostatiques) doivent être limitées à une certaine distance au-delà de laquelle les interactions deviennent négligeables. D'autre part, les interactions à courte portée (interactions de van der Waals) s'annulent très rapidement. Dans les deux cas, il est donc important de choisir une distance de troncation pour les deux types d'interactions afin de réduire les temps de calcul. En effectuant cette troncation, une partie de l'énergie est perdue et il apparaît alors indispensable d'utiliser des termes de corrections pour la récupérer. Les techniques de simulation les plus courantes pour résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus sont abordées dans la suite.

2.7.1 Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimale

Avec l'accroissement rapide des capacités de calcul des ordinateurs, ces derniers permettent aujourd'hui de modéliser des systèmes comportant plusieurs millions d'atomes, un nombre qui toutefois demeure bien loin de l'ordre de grandeur (6.022×10^{23}) qui caractérise les systèmes réels. Comme mentionné plus haut, les atomes proches des bords de la boîte de simulation ont moins d'atomes voisins, et donc moins d'interactions, que celles situées au centre de la boîte. L'utilisation de la notion de conditions aux limites périodiques permet dans ce cas de simuler un système infini sans bordures. Toutefois la taille du système initial demeure importante, et celle-ci doit pouvoir être capable de prendre en compte les observations réelles sans toutefois nécessiter d'énormes ressources informatiques. Dans le cas du système constitué de l'argile étudiée dans ce travail, la taille initiale du système a été choisie de façon à prendre en compte le désordre structurel émanant de la diversité de distribution des substitutions dans les feuillets de l'argile. Comme on le verra dans le chapitre 3 suivant, ceci permet notamment d'éviter une exagération du degré d'ordre (lié à la distribution des substitutions) dans le système étudié après application des conditions aux limites périodiques.

Le principe des conditions aux limites périodiques est de répliquer une boîte de simulation contenant N atomes dans toutes les directions de l'espace (exemple figure 8). Maintenant, chaque molécule peut d'interagir avec toutes les autres atomes présents et leurs images présentes dans chacune des répliques de la boîte de simulation. Il est alors important d'éviter de compter une même interaction plusieurs fois. Dans l'exemple de la figure 8, pour évaluer les interactions de l'atome A avec l'atome B, la boîte de simulation est recentrée sur la molécule A et seule l'interaction de la molécule A avec l'image de la molécule B localisée à l'intérieur de cette nouvelle boîte est comptée : on parle de convention d'image minimale.

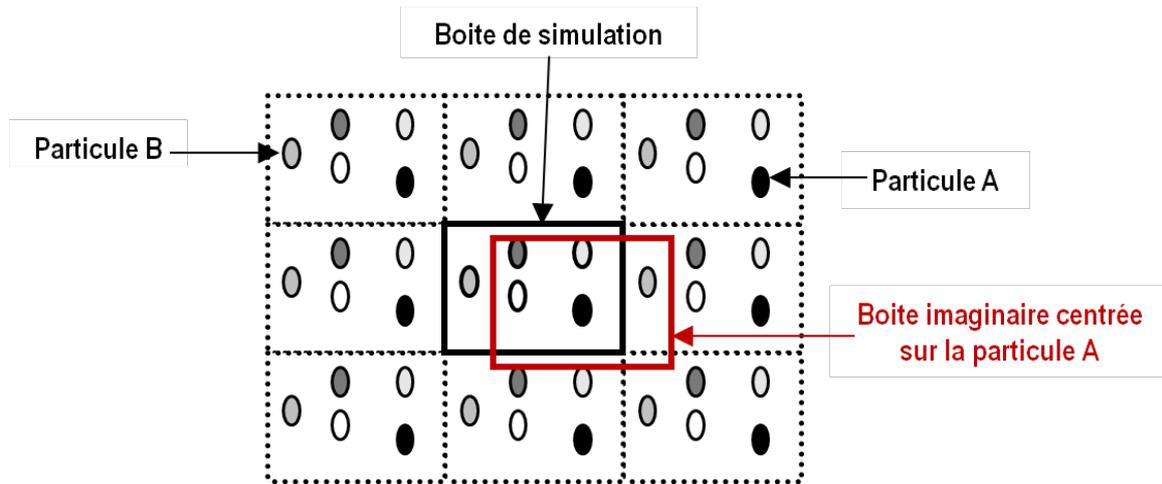


Figure 8 : Représentation schématique en deux dimensions du concept des conditions aux limites et de la convention d'image minimale.

2.7.2 Correction des interactions de van der Waals

Comme le potentiel LJ décroît très rapidement avec la distance (en raison des termes en r^6 et r^{12}), une troncature potentiel peut être utilisée, de sorte que les interactions soient évaluées seulement jusqu'à une la distance où elles demeurent significatives.

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r), & r < r_{cut} \\ 0, & r \geq r_{cut} \end{cases} \quad (12)$$

Cette distance dénotée r_{cut} doit être plus petite que la moitié de la plus petite dimension de la boite de simulation afin d'éviter de calculer les interactions d'une molécule et de son image, lorsque les conditions aux limites périodiques sont utilisées. Cependant, les interactions inconsidérées peuvent conduire à une mauvaise évaluation des énergies d'interaction et une correction est donc appliquée aux énergies évaluées. Elle suppose que le système est réparti uniformément au-delà de la distance de troncation et la formule pour évaluer les interactions au-delà cette distance est donnée par (Frenkel et Smit, 1996) :

$$U_{correction}(r_{cut}) = \frac{1}{2} \int_{r_{cut}}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) U_{LJ}(r) dr \quad (13)$$

Où $\rho(r)$ est le nombre moyen d'atomes situés à la distance r d'un atome donné par unité de volume.

2.7.3 Sommes d'Ewald

En raison de la décroissance lente du potentiel électrostatique avec l'augmentation de la distance (terme $1/r$), il n'est donc pas possible de le tronquer et une technique différente est alors utilisée pour évaluer les interactions électrostatiques de longue portée. Celle utilisée dans ce travail est la technique des sommes d'Ewald (Leach, 2001). Elles sont employées pour calculer l'énergie électrostatique à longue portée résultant de l'interaction de charges ponctuelles dans un système auquel les conditions aux limites périodiques sont appliquées. Le potentiel électrostatique peut alors être réécrit comme la somme de deux séries qui convergent rapidement et d'un terme constant.

$$E_{\text{Ewald}} = E^{\text{réel}} + E^{\text{Fourrier}} + E^{\text{propre}} \quad (14)$$

Dans cette équation $E^{\text{réel}}$ représente l'énergie d'interaction dans l'espace réel, E^{Fourrier} est sa valeur dans l'espace imaginaire de Fourier, et E^{propre} est le terme propre. Leurs expressions sont les suivantes (Leach, 2001) :

$$E^{\text{réel}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r_{ij}}) \quad (14a)$$

$$E^{\text{Fourrier}} = \frac{1}{2} \sum_{|k| \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp\left\{-\frac{k^2}{4\alpha}\right\} \quad (14b)$$

$$E^{\text{propre}} = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (14c)$$

V est le volume de la boîte de simulation, α représente la largeur de la gaussienne, k est un vecteur d'onde résultant de la transformée de Fourier, $\rho(k)$ est la densité de charge de toutes les charges ponctuelles et de leurs images, et erfc est la fonction d'erreur complémentaire.

2.8 Algorithmes d'intégration

Lorsque les énergies d'interactions sont connues pour chaque atome du système, il est alors possible de déterminer les forces d'interaction (équation (2)) et les accélérations de chaque atome qui

peuvent être utilisées pour déterminer les positions de ces atomes dans le futur. Le nombre élevé de ces atomes oblige à l'utilisation des méthodes d'intégration numérique qui reposent sur l'utilisation d'un algorithme. Le but de l'algorithme est de générer la trajectoire du système qui consiste en une succession de configurations, chacune étant caractérisée par des valeurs de coordonnées et vitesses (accélération) uniques et reliées les unes aux autres. Ces trajectoires sont censées reproduire le chemin parcouru par le système étudié dans la réalité. Pour y parvenir il est indispensable d'utiliser un algorithme approprié dont le choix repose sur plusieurs critères :

- Précision
- Stabilité (conservation de l'énergie)
- Simplicité (facilité de programmation)
- Rapidité (temps de calcul relativement courts)
- Economie (ne nécessite pas d'énormes ressources informatiques)
- Réversible

L'algorithme de Verlet (Verlet, 1967, 1968) a été utilisé dans ce travail. En effet, il est simple à implémenter, rapide, réversible et assure une bonne conservation de l'énergie. Ces avantages font de lui l'un des algorithmes le plus souvent utilisé en dynamique moléculaire.

Pour un atome donné, l'algorithme de Verlet calcule sa position $r_i(t_0 + \Delta t)$ à l'instant $t_0 + \Delta t$ en fonction de ses positions actuelles $r_i(t_0)$, et précédentes $r_i(t_0 - \Delta t)$. Ceci se fait en utilisant une le développement de Taylor :

$$r_i(t_0 + \Delta t) = r_i(t_0) + v_i(t_0)\Delta t + \frac{a_i(t_0)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\ddot{r}_i(t_0)}{3!} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (15)$$

$$r_i(t_0 - \Delta t) = r_i(t_0) - v_i(t_0)\Delta t + \frac{a_i(t_0)}{2!} \Delta t^2 - \frac{\ddot{r}_i(t_0)}{3!} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (16)$$

Le terme $O(\Delta t^4)$ est un terme de correction pour la troncature du développement de Taylor après le 3^{ème} terme et Δt le pas de temps d'intégration. En additionnant en réarrangeant les deux équations précédentes, on obtient:

$$r_i(t_0 + \Delta t) = 2r_i(t_0) - r_i(t_0 - \Delta t) + \ddot{r}_i(t_0)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (17)$$

Dans ces équations, on a considéré l'état initial t_0 où toutes les positions des atomes du système sont connues. Lorsque les nouvelles positions sont déterminées, la configuration est sauvegardée. Dans l'algorithme de Verlet, les positions des atomes sont déterminées sans qu'on ait besoin de connaître leurs vitesses. Ceci constitue un avantage dans la mesure où cela permet d'économiser les ressources de calcul. En revanche, si les vitesses ne sont pas utilisées pour produire la trajectoire du système,

elles sont importantes pour le calcul de l'énergie cinétique (et de la température) instantanée du système dont l'addition à l'énergie potentielle permet de vérifier la conservation de l'énergie totale au cours de la simulation. Pour un instant donné, elles sont alors dérivées en fonction des positions passées et futures :

$$v_i(t_0) = \frac{r_i(t_0 + \Delta t) - r_i(t_0 - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (18)$$

En répétant le même processus, on génère alors un ensemble de configurations $r_i(t_0 + \Delta t)$, $r_i(t_0 + 2\Delta t)$, $r_i(t_0 + 3\Delta t)$... $r_i(t_0 + n\Delta t)$ qui constituent ainsi la trajectoire du système étudié.

Ce schéma d'intégration présente l'avantage d'être réversible, et très rapide puisque l'étape la plus longue qui est l'évaluation des forces n'est effectuée qu'une seule fois. Cependant, au début de la simulation les positions anciennes ne sont pas connues et doivent être au préalable déterminées par l'équation (16). De même, les positions $r_i(t_0)$ et $r_i(t_0 - \Delta t)$ doivent être stockées pour déterminer les positions $r_i(t_0 + \Delta t)$ qui servent elles aussi au calcul des vitesses, ce qui demande un espace de stockage important qui augmente alors avec la taille du système étudié. En outre, l'erreur liée au calcul de la vitesse est d'un ordre plus importante ($O(\Delta t^3)$) que celle commise pendant le calcul des positions ($O(\Delta t^4)$). Ce problème peut être résolu en utilisant d'autres algorithmes tel que celui Verlet avec les vitesses (Swope *et al*, 1982) qui nécessite néanmoins des ressources de calcul plus importantes.

3. Modèles et méthodes

Dans les chapitres précédents, il a été question d'introduire la structure des argiles de même que les principes et techniques utilisés en dynamique moléculaire. Le chapitre actuel est consacré aux détails des systèmes étudiés. Dans un premier temps, un point est fait sur la structure atomique et la répartition des substitutions dans les feuillets TOT de la montmorillonite. Après cela, les systèmes étudiés et les détails des simulations seront dévoilés. Les paramètres utilisés pour le calcul des potentiels d'interactions seront également évoqués.

3.1 Modèles utilisés

Pour mieux comprendre comment les modèles d'argile ont été construits, il est nécessaire de revenir à la composition générale des smectites dioctaédriques qui s'écrit de la forme $Cat_{x+y+z+t}[Si_{8-x-z}Al_xFe_z](Al_{4-y-t}Mg_yFe_t)O_{20}(OH)_4, nH_2O$. Cette composition chimique est révélée par les méthodes expérimentales basées sur la diffraction des rayons X. Si ces méthodes indiquent clairement la nature, les proportions, et le feuillet (tétraédrique ou octaédrique) de chaque atome présent dans la structure, elles ne sont en revanche pas capables de spécifier la position des différents sites de substitution par rapport aux positions des autres atomes présents dans les feuillets de l'argile. Pour cette raison, des échantillons ayant une même composition chimique peuvent présenter des distributions de substitutions (Mg/Al et Fe/Al) différentes dans les feuillets octaédriques comme dans le cas de la montmorillonite (Vantelon *et al*, 2003). Ainsi, les possibilités d'arrangement des atomes Al, Mg et Fe dans les feuillets octaédriques sont nombreuses et peuvent apparaître en réponse à des changements géologiques ou simplement pour assurer la stabilité intrinsèque du minéral (Cuadros *et al*, 1999). Des auteurs ont d'ailleurs étudié l'arrangement de ces atomes dans le feuillet octaédrique des smectites. Pour ce faire, Cuadros *et al* (1999) d'une part, et Sainz-Díaz *et al* (2001) d'autre part, ont utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour étudier la probabilité de trouver les différentes paires d'atomes Al-Al, Al-Mg, Al-Fe, Mg-Mg, Fe-Fe, Fe-Mg autour des groupements hydroxyles des feuillets octaédrique (voir Figure 5d) d'une série d'interstratifiés illites/smectites. Chaque paire d'atome est caractérisée par une bande de fréquence correspondant aux vibrations de déformation des groupements OH, ce qui permet de distinguer les différents cas. Ils ont utilisé les résultats obtenus pour générer une distribution de Monte Carlo à partir de laquelle ils ont déterminé et analysé le spectre RMN de l'aluminium (^{27}Al). Leurs résultats ont montré que les atomes de Fe préfèrent se regrouper sous forme de clusters, tandis que ceux de Mg sont fortement dispersés dans le feuillet octaédrique. Ceci a

été confirmé par d'autres travaux expérimentaux (Vantelon *et al*, 2001, 2003) et théoriques (Sainz-Díaz *et al*, 2003).

Dans la montmorillonite, le nombre de substitutions (Al/Si) dans le feuillet tétraédrique est moins important comparé aux feuillets octaédriques. Toutefois, les résultats de spectroscopie RMN du silicium (^{29}Si) obtenus pour plusieurs échantillons de phyllosilicates contenant des proportions variables d'aluminium dans les feuillets tétraédriques ont révélé que les atomes d'aluminium sont distribués dans le feuillet tétraédrique de façon à assurer une dispersion homogène de charges (Herrero *et al*, 1985; Herrero et Sanz, 1991; Vinograd, 1995). Cette distribution est donc similaire à celle que stipule la règle de Lowenstein (1954). Lorsque deux tétraèdres sont liés par un atome oxygène, un seul d'entre eux peut être occupé par Al^{3+} , et l'autre doit alors être occupé par Si^{4+} ou un autre atome avec une valence supérieure ou égale à 4. En appliquant cette règle, le nombre de possibilité de distribuer les substitutions dans le feuillet tétraédrique demeure élevé.

S'il est donc clair au regard des observations expérimentales que la distribution aléatoire des substitutions isomorphiques dans les feuillets est plus réaliste, pour autant il n'existe pas d'études ayant déterminé les corrélations pouvant exister entre la distribution des substitutions dans les feuillets octaédriques et tétraédriques de la montmorillonite et les propriétés de cette argile. Ce travail s'est donc proposé de mener une étude comparative en utilisant trois modèles de montmorillonite développés pour la circonstance. Ces derniers possèdent la même composition atomique ($\text{Cat}_{0,75}[\text{Si}_{7,75}\text{Al}_{0,25}](\text{Al}_{3,5}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$), les mêmes proportions de substitutions tétraédriques et octaédriques, mais différent entre eux par les positions des sites de ces substitutions dans les feuillets. Les Fe(II) et Fe(III) ont été volontairement occultés afin d'avoir un modèle simplifié, mais leurs proportions ont été respectivement associées à celles des atomes Mg *et al* dans les feuillets octaédriques.

Au cours des simulations moléculaires, il est possible de répliquer une maille élémentaire de montmorillonite contenant une couche TOT pour générer une structure plus large. Cette façon de faire a pour conséquence de créer non seulement deux couches TOT identiques (mêmes compositions et positions atomiques) mais aussi une structure générale présentant des positions de substitutions très ordonnées (Figure 9). Tout ceci ne correspond pas aux observations expérimentales évoquées précédemment.

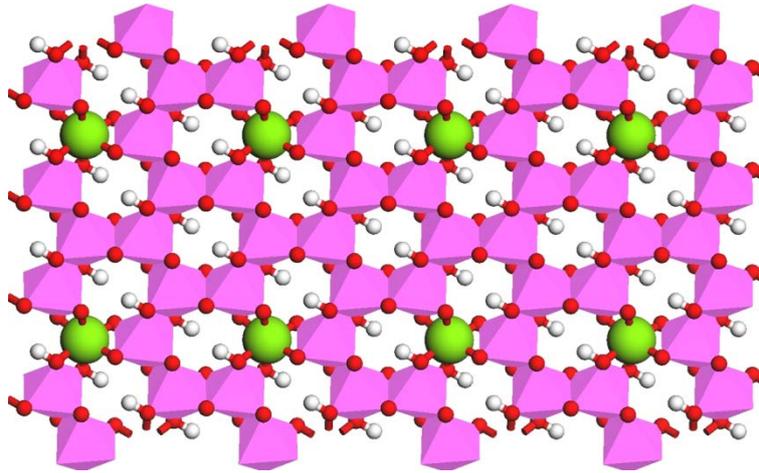


Figure 9 : Représentation de l'ordre créé suite à la réplication d'un motif principal d'un comportant une substitution Mg/Al dans un feuillet octaédrique. Les atomes de magnésium sont représentés par les boules vertes et ceux de l'aluminium par les octaèdres roses.

Les trois modèles utilisés dans ce travail ont été construits à partir de la pyrophyllite ($[\text{Si}_8](\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$). Une fois la configuration atomique d'une maille élémentaire de la pyrophyllite connue (Lee et Guggenheim, 1981), elle a ensuite été répliquée (4x4x2) respectivement suivant les directions cristallographiques a, b, et c, générant ainsi une structure plus grande, constituée de 2 couches TOT ayant 16 unités cellulaires chacune avec une formule totale $[\text{Si}_{256}](\text{Al}_{128})\text{O}_{640}(\text{OH})_{128}$. Les compositions et structures des trois modèles de montmorillonite étudiés ont alors été obtenues en remplaçant 16 atomes d'aluminium par ceux du magnésium dans le feuillet octaédrique, et 8 atomes de silicium par ceux d'aluminium dans le feuillet tétraédrique de la pyrophyllite à 32 unités cellulaires. Les substitutions isomorphiques ont été assignées à des positions différentes dans les feuillets octaédriques et/ou tétraédriques pour chacun des trois modèles, mais en respectant dans chacun des cas les conditions présentées dans le tableau 4.

Feuillet	Combinaisons d'atomes	Pourcentages
Tétraédrique	Si relié à 3 Si	90 %
	Si relié à 2 Si et 1 Al	10 %
	Si relié à 1 Si et 2 Al	0 %
	Si relié à 3 Al	0%
	Al relié à Al	0 %
Octaédrique	Al relié à 3 Al	57 %
	Al relié à 2 Al et 1 Mg	43 %
	Al relié à 1 Al et 2 Mg	0 %
	Al relié à 3 Mg	0 %
	Mg relié à Mg	0 %

Tableau 4 : Pourcentages des différentes combinaisons d'atomes dans les feuillets des trois modèles de montmorillonite développés et étudiés dans ce travail.

Dans la littérature, quelques auteurs ont opté pour une distribution aléatoire des substitutions dans les feuillets. Dans certains cas les positions des substitutions sont simplement définies de façon à être le plus loin possible les unes des autres (Kosakowski *et al*, 2008). Dans d'autres cas, des conditions plus spécifiques sont adoptées. C'est par exemple le cas de Greathouse et Cygan (2005, 2006), et de Bourg et Sposito (2010). Greathouse et Cygan (2005) ont dans leur cas utilisé environ 70% de (Al relié à 3 Al), 25 % de (Al relié à 2 Al et 1 Mg), et moins de 5 % de (Al relié à 1 Al et 2 Mg) dans les feuillets octaédriques. De leur côté, Bourg et Sposito ont utilisé la condition selon laquelle il ne peut y avoir deux atomes de Mg adjacents et partageant des groupements OH (voir figure 9). Ceci n'exclut donc pas d'avoir des paires d'atomes Mg adjacents, à condition que ces derniers ne partagent pas de groupement OH. Les modèles utilisés dans ce travail remplissent donc l'ensemble des conditions utilisés dans ces deux cas évoqués, qui ne comportaient pas de substitutions tétraédriques.

Les feuillets tétraédriques de la montmorillonite ne comportent que très peu de substitutions comparés aux feuillets octaédriques. La répartition des positions de substitutions est plus aisée, puisqu'il suffit juste de les éloigner les unes des autres. Toutefois dans le cas des argiles comme le mica ayant un nombre important de substitutions dans les feuillets tétraédriques, il devient important d'adopter une distribution réaliste comme l'ont fait Heinz et Suter (2004).

L'un des modèles construits dans le cadre ce travail et dénoté *Uni* (Uniform distribution of substitutions) correspond à une distribution ordonnée des substitutions octaédriques dans les couches TOT (voir figures 10b, 10d). Il est donc similaire au cas représenté à la figure 9. Dans ce modèle, les atomes de magnésium ont été insérés dans la structure de façon à avoir au moins un atome de Al entre 2 substitutions Mg/Al. Pour reproduire un empilement approprié et éviter toute symétrie au niveau de la distribution des substitutions octaédriques entre les deux couches TOT, les positions ont été décalées dans la deuxième couche (Figures 10b, 10d). Etant donné que le nombre de substitutions tétraédriques (4 par couche TOT) est faible par rapport aux substitutions octaédriques (8 par couche TOT), les atomes de Al ont été placés dans les feuillets tétraédriques assez loin les uns des autres (ce qui en outre est en accord avec la règle de Lowenstein). Afin d'éviter d'avoir des substitutions tétraédriques et octaédriques adjacentes (dans deux feuillets T et O adjacents), leurs positions ont été choisies de manière à être différentes dans les deux feuillets tétraédriques de la même couche TOT (Figure 10). Ces deux dernières conditions ont aussi été appliquées pour les deux autres modèles.

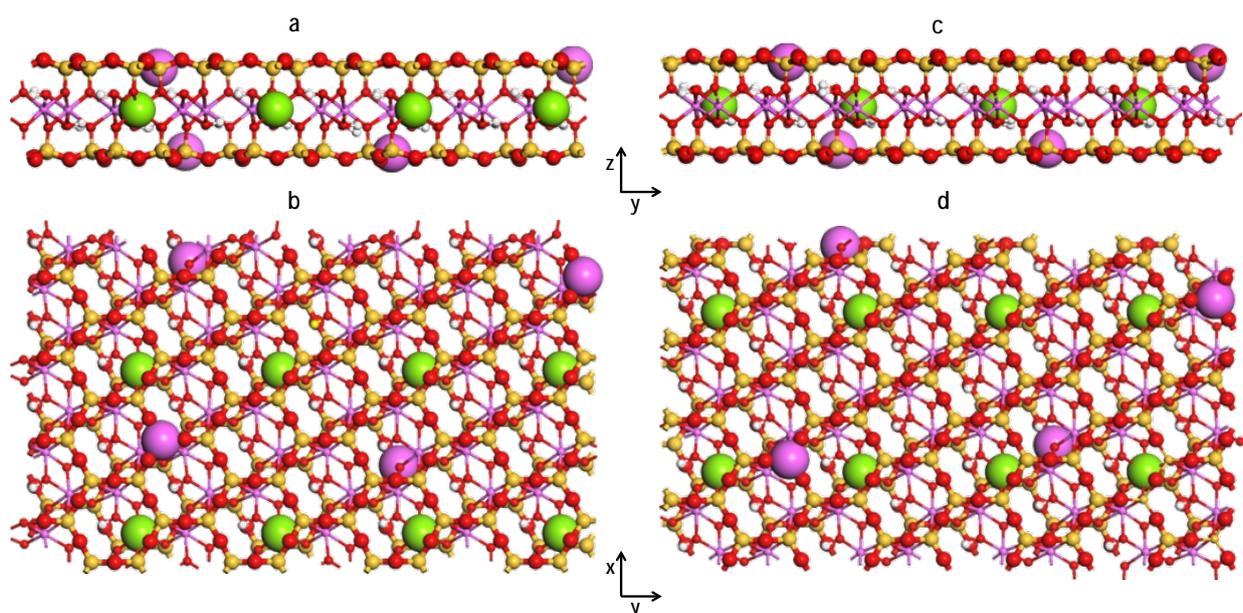


Figure 10 : Distribution des substitutions isomorphiques (représentées par les plus grosses sphères) dans les feuillets tétraédriques et octaédriques de la montmorillonite pour le modèle *Uni*. Les vues latérales et de dessus sont représentées pour la couche TOT supérieure (10a et 10b) et pour la couche TOT inférieure (10c et 10d). Le code de couleurs est : jaune (Si), rose (Al), vert (Mg), rouge (O), et blanc (H).

L'autre modèle appelé *RanO* (Random distribution of substitutions in Octahedral sheets) possède les positions des substitutions tétraédriques que dans le modèle précédent. La différence entre ce modèles et celui d'avant réside au niveau des positions des substitutions octaédriques, qui ont été rendues plus désordonnées (Figure 11).

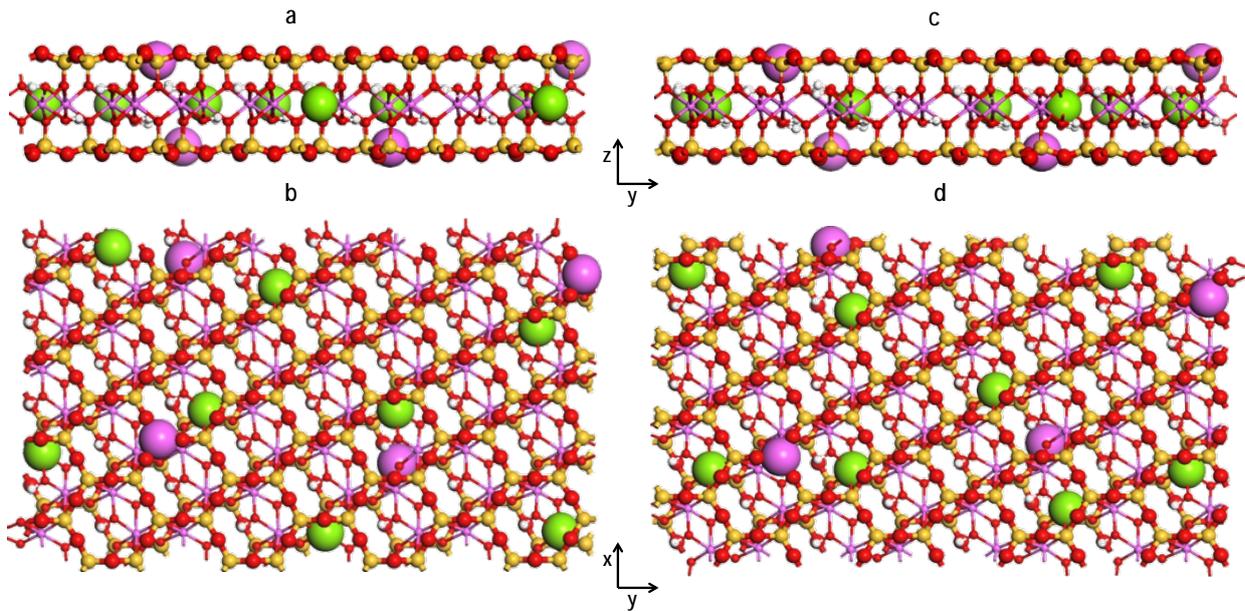


Figure 11 : Distribution des substitutions pour le modèle *RanO*. Les vues latérales et de dessus sont représentées pour la couche TOT supérieure (11a et 11b) et pour la couche TOT inférieure (11c et 11d).

Le dernier modèle désigné *RanTO* (Random distribution of substitutions in tetrahedral and Octahedral sheets) les positions des substitutions tétraédriques ont été modifiées dans le modèle *RanO* (figure 12). Chávez-Páez *et al* (2001b) ont utilisé une approche similaire en étudiant deux modèles de montmorillonite différents entre eux par la position d'une substitution tétraédrique.

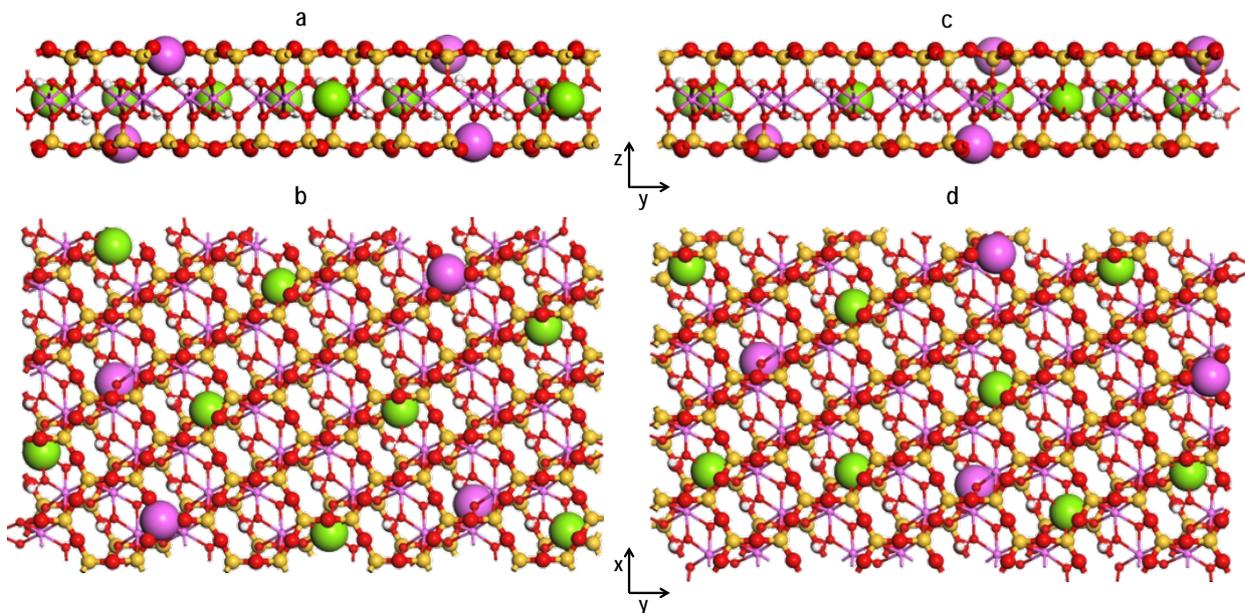


Figure 12 : Distribution des substitutions pour le modèle *RanTO*. Les vues latérales et de dessus sont représentées pour la couche TOT supérieure (12a et 12b) et pour la couche TOT inférieure (12c et 12d).

3.2 Paramètres d'interaction

Le mode d'interaction entre deux atomes d'un système donné est défini par les valeurs des paramètres utilisés dans les fonctions mathématiques (équations (8) à (11)) pour le calcul de l'énergie potentielle. Les expressions de ces fonctions mathématiques varient en fonction du champ de force utilisé. Celles détaillées à la section 2.4 correspondent au champ de force appelé ClayFF (Cygan *et al.*, 2004a) qui a été utilisé dans ce travail. Depuis son développement, ce champ de force a été largement employé dans les simulations moléculaires des argiles et autres minéraux (Kalinichev et Kirkpatrick, 2002; Wang *et al.*, 2004, 2005a, 2005b, 2006, 2009; Greathouse and Cygan, 2005, 2006; Kirkpatrick *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2006, 2007; Liu and Lu, 2006; Liu *et al.*, 2008; Kerisit *et al.*, 2008; Meleshyn, 2008; Wander et Clark, 2008; Cygan *et al.*, 2009; Malani et Ayappa, 2009; Tao *et al.*, 2010; Argyris *et al.*, 2011a, 2011b; Ferrage *et al.*, 2011;; Ho *et al.*, 2011; Kalinichev *et al.*, 2010; Loganathan *et al.*, 2013; Morrow *et al.*, 2013; Churakov, 2013), permettant dans la plupart des cas de prédire de façon convenable plusieurs propriétés liées à la structure et à la thermodynamique de ces minéraux. Le champ de force ClayFF a été paramétré en tenant compte des données structurales et spectroscopiques d'une variété de minéraux hydratés simples (Cygan *et al.*, 2004a). Ceci lui assure une bonne transférabilité, d'où son utilisation dans les études de plusieurs types de matériaux. D'après ce champ de forces, il n'existe aucune liaison entre les différents atomes de l'argile dont la cohésion structurale est alors maintenue par les interactions non-liées (électrostatique et van der Waals) entre les différents atomes. Seuls les groupements hydroxyles contiennent une liaison covalente qui est traitée comme l'une des liaisons OH de la molécule d'eau. Cette absence de liaisons entre les atomes de l'argile lui confère une structure entièrement flexible. Ceci permet à ce champ de forces de bien imiter le transfert d'énergie et de quantité de mouvement entre les phases fluide et solide, tout en maintenant un nombre de paramètres suffisamment petit pour permettre la modélisation de systèmes relativement larges et très désordonnés (Cygan *et al.*, 2004a).

L'autre particularité de ce champ de force se situe au niveau de l'attribution des charges électriques aux différents atomes de la surface de l'argile. En effet, les substitutions isomorphiques (remplacement de Si par Al ou de Al par Mg) se traduisent par une apparition de charge négative qui est alors répartie sur les atomes d'oxygène adjacents au site substitué. Ces derniers portent alors une charge plus élevée (en valeur absolue) que les autres oxygènes de la structure (voir figure 13). L'ensemble des paramètres d'interactions de Lennard-Jones du champ de forces ClayFF pour les atomes de la montmorillonite utilisés dans ce travail est regroupé dans le tableau 5.

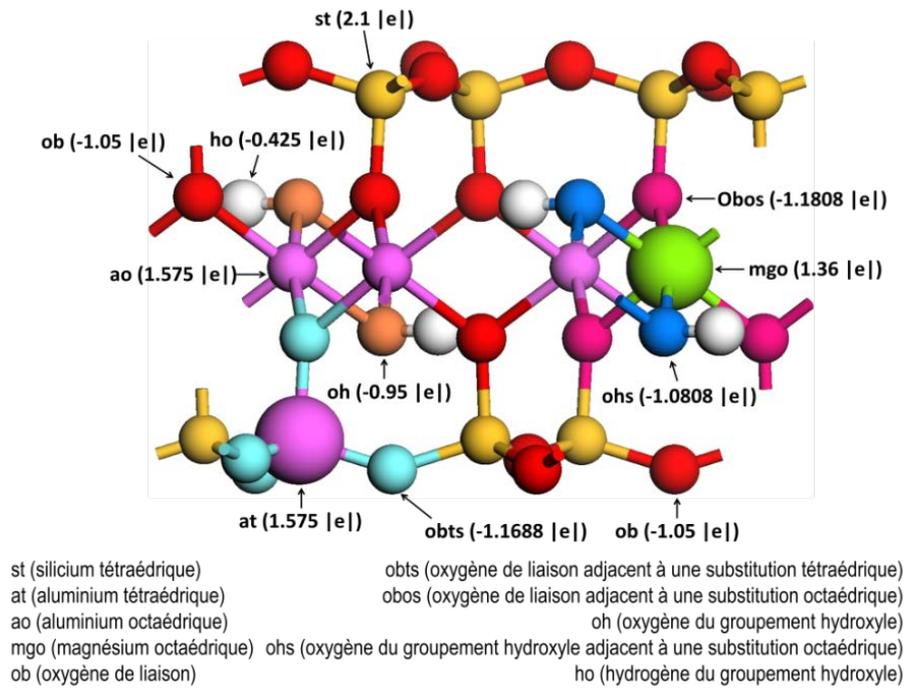


Figure 13 : Représentation d'une maille élémentaire de la montmorillonite avec des substitutions tétraédriques et octaédriques, et la distribution des charges atomiques selon le champ de forces ClayFF.

Atome	Symbole	Charge (e)	σ (Å)	ϵ (Kcal.mol ⁻¹)
Silicium tétraédrique	st	2,1000	3,3020	1,8405 x 10 ⁻⁶
Aluminium tétraédrique	at	1,5750	3,3020	1,8405 x 10 ⁻⁶
Aluminium octaédrique	ao	1,5750	4,2712	1,3298x 10 ⁻⁶
Magnésium octaédrique	mgo	1,3600	5,2643	9,0298 x 10 ⁻⁷
Oxygène de liaison	Ob	-1,0500	3,1655	0,1554
Oxygène de liaison adjacent à un aluminium tétraédrique	O _{bts}	-1,1688	3,1655	0,1554
Oxygène de liaison adjacent à un magnésium octaédrique	O _{bos}	-1,1808	3,1655	0,1554
Oxygène du groupement hydroxyle	oh	-0,9500	3,1655	0,1554
Oxygène du groupement hydroxyle adjacent à un magnésium octaédrique	ohs	-1,0808	3,1655	0,1554
Hydrogène du groupement hydroxyle	ho	0,4250	0	0

Tableau 5 : Paramètres d'interaction non-liées (équations (2.10) et (2.11)) des atomes de la montmorillonite avec le champ de forces ClayFF.

Le champ de force ClayFF a été développé et testé en étudiant plusieurs types de matériaux hydratés pour lesquels les molécules d'eau étaient décrites en utilisant le modèle SPC (Simple Point Charge) flexible (Teleman *et al*, 1987), qui est également employé dans ce travail. Il est issu d'une modification du modèle SPC rigide (Berendsen *et al*, 1981), auquel des fonctions harmoniques ont été ajoutées pour prendre en compte et décrire les vibrations d'élongation des liaisons O-H et celles de déformation des angles H-O-H. Par ailleurs, la fonction harmonique liée aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de la molécule est aussi utilisée pour les liaisons O-H du feuillet octaédrique de la montmorillonite, qui constituent donc le seul type d'interaction liée de la structure de l'argile dans le champ de force ClayFF. C'est ce dernier qui a été utilisé dans le cadre de ce travail, et les paramètres d'interaction associés sont regroupés dans les tableaux 5 et 6 où on retrouve aussi les valeurs de ces paramètres pour les ions étudiés.

Atome/ion	Charge (e)	σ (Å)	ϵ (Kcal.mol ⁻¹)
Li ⁺ ^a	1	1,5085	0,1650
Na ⁺ ^b	1	2,3500	0,1301
K ⁺ ^a	1	3,3340	0,1000
Rb ⁺ ^a	1	3,5305	0,1000
Cs ⁺ ^c	1	3,8310	0,1000
Mg ²⁺ ^d	2	1,6445	0,8750
Ca ²⁺ ^a	2	2,8720	0,1000
Si ²⁺ ^d	2	3,1027	0,1182
Ba ²⁺ ^d	2	3,8166	0,0470
Ni ²⁺ ^e	2	2,0500	0,1000
O _w (oxygène de la molécule d'eau) ^f	-0,8200	3,1655	0,1554
H _w (hydrogène de la molécule d'eau) ^f	0,4100	0	0
U _O (Uranium de l'ion uranyle) ^g	2,5	2,8152	0,4000
O _U (Oxygène de l'ion uranyle) ^g	-0,25	3,1655	0,1554

Tableau 6 : Paramètres d'interactions non-liées (équations (2.10) et (2.11)) utilisés dans ce travail pour les ions et les molécules d'eau. ^a(Koneshan *et al*, 1998) ^b(Smith et Dang, 1994a) ^c(Smith et Dang, 1994b) ^d(Aqvist, 1990) ^e(Wallen *et al*, 1998) ^f(Teleman *et al*, 1987) ^g(Guilbaud et Wipff, 1993).

Atome 1	Atome 2	Atome 3	K_m (Kcal.mol ⁻¹ Å ²)	r_{m0}	K_1 (Kcal.mol ⁻¹ rad ²)	θ_{10}
O _w	H _w		554,1348 ^f	1,0000		
oh	ho		554,1348 ^f	1,0000		
ohs	ho		554,1348 ^f	1,0000		
U _O	O _u		500,0000 ^g	1,8000		
H _w	O _w	H _w			45,7696 ^f	109,4700 ^f
O _U	U _O	O _U			150,0000 ^g	180,0000 ^g

Tableau 7 : Paramètres d'interactions non-liées (équations (2.8) et (2.9)) utilisés dans ce travail pour l'ion uranyle et la molécule d'eau. Voir Tableau 6 pour les références.

Plusieurs autres champs de forces, des versions modifiées de ClayFF, sont utilisés pour décrire les interactions des argiles. Les différences entre ces derniers et ClayFF se situent au niveau des valeurs des paramètres contenus dans les tableaux 4 à 6, ou alors au niveau de la nature des fonctions potentielles utilisées pour le calcul des énergies d'interaction. C'est par exemple, le cas de Greathouse *et al* (2009) qui ont modifié le champ de forces ClayFF en utilisant non pas un potentiel harmonique, mais plutôt un potentiel de Morse (Gale, 1997), paramétré pour mieux reproduire les vibrations de la liaison O-H dans 3 argiles smectitiques dioctaédriques et trioctaédriques. Cette modification a permis de montrer que le potentiel de Morse prédit mieux les fréquences de vibration des argiles étudiées, mais présente des bandes plus larges que celles obtenues en utilisant un potentiel harmonique.

Les travaux récents de Ferrage *et al.* (2011) ont montré que le diagramme de diffraction calculé à l'aide du champ de forces ClayFF pour une smectite sodique bi-hydratée ne reproduit pas assez bien celui obtenu expérimentalement. Ils ont alors réajusté les paramètres de Lennard-Jones des oxygènes de la structure de l'argile, ce qui a conduit à de meilleurs résultats, notamment lorsque le modèle SPC/E (Berendsen *et al*, 1987) est utilisé à la place du modèle rigide SPC pour décrire les interactions des molécules d'eau. Ces modèles sont tous deux rigides. Cependant, le modèle SPC/E diffère du modèle SPC par les valeurs des charges atomiques légèrement différentes, et par l'addition d'une correction de polarisation moyenne à la fonction d'énergie potentielle, ce qui lui permet par exemple de mieux reproduire la valeur expérimentale du coefficient de diffusion de l'eau.

Shahsavari *et al* (2011) ont eux aussi comparé les résultats obtenus en utilisant les champs de forces ClayFF et core-shell (Gale, 1997) pour étudier la tobermorite, (un minéral de la famille des

silicates de calcium hydratés) et comparer les résultats obtenus à ceux par les méthodes quantiques (Density Functional Theory). Ils ont observé que les valeurs des constantes d'élasticité sont meilleures avec le potentiel core-shell qui montre également une plus grande transférabilité aux matériaux complexes. Ils ont alors re-paramétré le champ de forces ClayFF pour reproduire les propriétés structurales et élastiques, générant ainsi un nouveau champ de forces qu'ils ont appelé CSH-FF, qui apparaît plus approprié que ClayFF dans la prédiction des propriétés d'un modèle atomistique de ciment.

Le champ de forces de Skipper (Skipper *et al*, 1989, 1991) est également très utilisé. Dans ce dernier, la structure de l'argile est représentée comme un réseau rigide dont les coordonnées atomiques sont issues de résultats de DRX du talc. La structure électronique de l'atome d'oxygène lié à deux atomes métalliques (silicium, aluminium, magnésium) dans la structure l'argile est considérée comme étant similaire à celle issue de la liaison d'un atome d'oxygène aux deux atomes d'hydrogène dans la molécule d'eau. Les atomes d'oxygène de l'argile ont alors les mêmes paramètres d'interaction que ceux de l'eau, et les atomes métalliques, les mêmes paramètres que ceux des hydrogènes de l'eau, à l'exception des charges atomiques. Les groupements hydroxyles du feuillet octaédrique sont eux représentés comme la moitié d'une molécule d'eau. Les interactions du système ainsi formé se résument alors à des interactions entre des molécules d'eau, que Skipper *et al* (Skipper *et al*, 1989, 1991) ont décrit avec le modèle MCY (Lie *et al*, 1976; Matsuoka *et al*, 1976), et qui leur a permis de reproduire correctement l'énergie d'adsorption de l'eau dans le talc (Skipper *et al*, 1989) et les distances basales de deux smectites sodique et magnésique (Skipper *et al*, 1991). Les travaux de Boek *et al*. (1995b) ont par la suite remplacé le modèle MCY de l'eau par le modèle TIP4P (Jorgensen *et al*, 1983) (utilisant une fonction potentielle différente), avant que Smith (Smith, 1998) ne propose une autre modification (désormais largement utilisée) utilisant le potentiel de Lennard-Jones pour décrire les interactions non-liées et le modèle SPC/E de l'eau.

De nombreux autres champs de forces existent dans la littérature et sont également utilisés dans l'étude des argiles et autres matériaux. C'est le cas notamment de celui développé par Heinz *et al* (2005) pour la pyrophyllite, la montmorillonite et le mica et qui reproduit bien la structure, les propriétés thermodynamiques, et les tensions de surface de ces minéraux. C'est aussi le cas du champ de forces MS-Q (Hwang *et al*, 2001) initialement développé pour étudier les oxydes de silicium et d'aluminium mais qui permet aussi de reproduire convenablement les paramètres structurels de la kaolinite et de la pyrophyllite ainsi que leurs enthalpies d'immersion dans l'eau, les solvants organiques et les hydrocarbures.

La liste des champs de forces évoqués ci-dessus n'est évidemment pas exhaustive. De manière générale, on peut remarquer que certains d'entre eux sont développés pour étudier un type de matériaux particulier (exemple (Tsuneyuki *et al*, 1988; van Beest *et al*, 1990; Hill et Sauer, 1994, 1995; Schröder et Sauer, 1996; Teppen *et al*, 1997)) et ne sont donc pas transférables. D'autres en revanche, comme ClayFF et celui de Skipper permettent d'étudier des minéraux de différents types et de reproduire bon nombre de leurs propriétés. Les modifications apportées à ces champs de force interviennent alors pour améliorer leurs résultats ou pour couvrir une gamme de propriétés et de matériaux plus importante. En outre le champ de forces ClayFF reproduit bien les propriétés (structurelles, d'hydratation, et dynamiques) de la montmorillonite (Cygan *et al*, 2004a; Liu *et al*, 2008), ce qui justifie son utilisation dans ce travail.

En ce qui concerne les interactions des molécules d'eau, les différents modèles (champs de forces) évoqués plus haut (SPC, SPC/E, TIP4P) sont couramment utilisés. Le choix de l'un d'entre eux dépend du type de propriétés auquel on s'intéresse, étant donné qu'aucun d'eux ne reproduit de façon correcte toutes les propriétés physico-chimiques de l'eau. De même, le champ de force préféré pour décrire les interactions des molécules d'eau doit aussi être compatible avec le champ de forces utilisé pour décrire le mode d'interaction de l'argile pour assurer une certaine uniformité du système au cours des calculs. Cette uniformité a été testée entre le champ de forces ClayFF et le modèle SPC flexible de l'eau (Cygan *et al*, 2004a), c'est ce qui justifie son utilisation dans ce travail. Les paramètres d'interaction des ions donnés dans les tableaux 5 et 6 ont été paramétrés pour reproduire les données expérimentales liées à la structure et la dynamique de ces ions dans une solution aqueuse correspondant aux modèles SPC (Aqvist, 1990) et SPC/E (Smith et Dang, 1994a; Koneshan *et al*, 1998; Wallen *et al*, 1998), et d'autres (Guilbaud et Wipff, 1993; Smith et Dang, 1994b).

Les champs de force SPC, SPC/E, et TIP4P généralement utilisés attribuent des paramètres de van der Waals et des angles de liaison identiques pour reproduire la structure géométrique des molécules d'eau (Berendsen *et al.*, 1981, 1987; Jorgensen *et al.*, 1983). La différence majeure entre ces champs de forces se situe alors au niveau des charges électriques attribuées aux atomes de ces molécules, qui diffèrent d'un champ de forces à l'autre. Il en est de même pour les atomes de la structure de l'argile dont les charges électriques diffèrent en fonction du champ de forces considéré. Pour deux champs de forces donnés, on peut une surface minérale plus ou moins attractive vis-à-vis des cations et des molécules d'eau, ce qui peut affecter les propriétés d'hydratation ou structurelles et dynamiques des espèces interfoliaires.

3.3 Méthodologie

Tout au long de ce travail, l'ensemble des systèmes étudiés ont été construits à l'aide du logiciel *Materials Studio* (Site Web Material Studio), qui nous a aussi permis d'optimiser leurs configurations. Les configurations optimales ont après été employées pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire dans les ensembles isobare-isotherme (*NPT*) et/ou canonique (*NVT*) en utilisant cette fois-là le logiciel *LAMMPS* (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton, 1995). Au cours des simulations, les conditions aux limites périodiques ont été appliquées à ces systèmes. Un pas de temps d'intégration de 0,001 ps a été utilisé (équations (15) à (18)). Les interactions à courte portée de van der Waals ont été tronquées à une distance $r_{cut} \leq 10,0 \text{ \AA}$ (équation (13)). La même distance a été utilisée pour le calcul des interactions électrostatiques entre toutes les paires d'atomes des systèmes étudiés (équation (11)). Au-delà de 10,0 Å, elles ont été traitées à l'aide des sommes d'Ewald, avec une précision de 10^{-4} kcal/mol.

3.3.1 Détermination des propriétés d'hydratation

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'hydratation de la montmorillonite. Trois boîtes de simulation ont été créées pour chacun des trois modèles de montmorillonite construits et décrits à section 3.1. Au début des simulations, les espaces entre les deux couches TOT ont été augmentés pour pouvoir introduire les ions compensateurs et les molécules d'eau dans ces derniers, en distribuant équitablement le même nombre de chaque espèce dans chacun des deux espaces interfoliaires. Après cela, 23 états d'hydratation différents ont été créés pour chacun des trois modèles d'argile, équivalents à des valeurs de $x = n_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{maille élémentaire})$ variant de 0 à 32, ou alors des teneurs en eau allant de 0 à 700 mg_{H₂O}/g_{argile}. Chaque état d'hydratation des trois modèles d'argiles a été étudié en utilisant séparément plusieurs cations monovalents (Li⁺, K⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺) et divalents (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺). Les cations Ni²⁺ et UO₂²⁺ ont aussi été étudiés, mais uniquement avec le modèle de montmorillonite appelé *RanTO*. L'ensemble des systèmes étudiés formait donc un total de $(23 \times 9 \times 3) + (23 \times 2) = 667$ boîtes de simulations. Une fois les systèmes préparés, leurs configurations ont été optimisées, en ajustant à la fois le volume et les coordonnées des atomes pour générer les configurations d'équilibre initiales (figure 14) utilisées par la suite comme configuration de départ des simulations dans l'ensemble isobare-isotherme (*NPT*). Comme cela a été expliqué à la section 2.3, cet ensemble permet aux dimensions (volumes) des boîtes de simulation de varier pour mieux accommoder le nombre de molécules d'eau contenu dans les espaces interfoliaires de chacun des

systèmes considérés. L'ajustement des dimensions de ces systèmes s'est fait de façon anisotropique : les dimensions L_x , L_y , et L_z peuvent changer indépendamment des unes des autres.

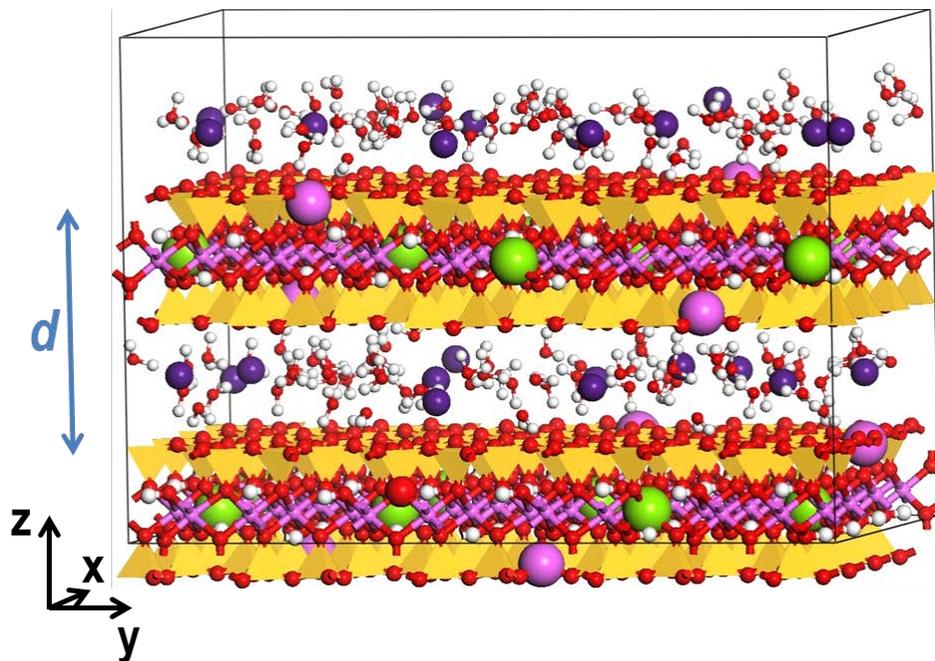


Figure 14 : Image de configuration initiale obtenue après minimisation de l'énergie pour l'un des systèmes étudiés, avec $x = 5$. Jaune (Si), rose (Al), vert (Mg), rouge (O), blanc (H), et violet (Cs).

La température et la pression extérieure ont été fixées respectivement à 298 K et à 1 bar. Si l'on tient compte du gradient géostatique (augmentation de pression d'environ 300 bars/km de profondeur), la pression au sein de l'argillite du Callovo-Oxfordien serait comprise entre 125 bars et 150 bars. Cette roche est d'ailleurs capable de résister à une compression uniaxiale d'environ 200 bars dans les zones riches en argile (Andra, 2005b). De plus dans l'ensemble *NPT*, une fois que la pression extérieure est fixée, le volume de la boîte de simulation varie, et à des intervalles de temps définis, la pression du système est calculée afin de vérifier si elle correspond bien à la pression extérieure fixée. Les valeurs instantanées calculées ne sont pas exactement égales à celle désirée, mais oscillent autour de celle-ci au cours de la simulation. Ces fluctuations de la pression conduisent à l'obtention d'une valeur moyenne avec une grande marge d'erreur qui dans le cas des systèmes étudiés ici était proche de ± 100 bars, sans que ceci affecte particulièrement leurs structures. En outre, les travaux de Pablo *et al* (2005) ont montré que les distances basales de trois montmorillonites sodiques, calciques, et potassiques à différents états d'hydratation, ne varient pas de façon significative pour une augmentation de pression d'environ 300 bars pour une même valeur de température. La différence entre la pression

utilisée dans ce travail et la valeur réelle dans les conditions du stockage ne devrait donc pas influencer de manière notable les résultats obtenus.

En tenant également compte du gradient géothermique (augmentation d'environ 26 °C/km de profondeur), la température au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien serait comprise entre 294 K et 296 K (Andra, 2005b). Ces valeurs sont très proches de celles utilisées dans cette partie du travail. Dès lors, la température et la pression utilisées correspondent non seulement aux valeurs qu'on retrouverait au sein de la roche du Callovo-Oxfordien, mais en même temps, elles permettent de comparer les résultats obtenus avec les trois modèles de montmorillonite étudiés à ceux disponibles dans la littérature, et obtenus dans les mêmes conditions. Ceci est primordial pour si l'un de ces modèles reproduit mieux la réalité que les autres.

Les propriétés d'hydratation ont aussi été étudiées à une température de 363 K (la pression étant toujours de 1 bar). Pour le faire, les 23 états d'hydratation et tous les cations listés plus haut ont été utilisés, mais avec un seul modèle de montmorillonite, à savoir celui appelé *RanTO*. La température considérée cette fois-ci correspond à valeur maximale attendue dans les conditions du stockage au contact de la roche, et est due au dégagement de chaleur des colis de déchets (Andra, 2005b).

Les simulations ont été effectuées pour une durée de 2000 ps (1000 ps d'équilibration et 1000 ps de production) pour tous les systèmes. La dernière moitié (1000 ps de production) de la trajectoire générée après ces simulations a été divisée en 10 blocs égaux de 100 ps qui ont été utilisés pour calculer les moyennes statistiques (équations (19) à (21)) des distances basales, énergies d'hydratation, énergies d'immersion, et chaleur isostérique d'adsorption. Ces propriétés ont permis de décrire l'hydratation de l'argile étudiée, et d'identifier les états d'hydratation stables, en fonction du cation interfoliaire et du modèle de montmorillonite considéré. Il sera alors question de comparer les valeurs obtenues pour chacun des trois modèles de montmorillonite pour les différents ions utilisés.

$$\langle A_b \rangle = \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} A_i \quad (19)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} A_b \quad (20)$$

$$\phi(A) = \sqrt{\frac{1}{n_b(n_b-1)} \sum_{i=1}^{n_b} (\langle A_b \rangle - \langle A \rangle)^2} \quad (21)$$

Dans les équations ci-dessus, A représente une propriété donnée, $\langle A_b \rangle$ sa valeur moyenne pour un bloc contenant n_b éléments, $\langle A \rangle$ est sa valeur moyenne pour l'ensemble des éléments de tous les blocs,

n_b est le nombre de blocs, et $\sigma(A)$ est l'erreur standard calculée pour la propriété A et qui est présentée dans ce travail sous la forme de 2σ qui correspond alors à un intervalle de confiance de 95 %.

3.3.2 Propriétés calculées

3.3.2.1 Distance basale

La distance basale (d) mesure la variation de l'écartement entre les feuillets (voir figure 14) en fonction de la quantité d'eau introduite dans l'espace interfoliaire. Dans ce travail, elle a été déterminée en utilisant la formule :

$$d = \frac{\langle a \rangle \langle b \rangle \langle c \rangle}{2 \langle a \rangle \langle b \rangle} = \frac{\langle c \rangle}{2} \quad (22)$$

Avec $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, et $\langle c \rangle$ les valeurs moyennes des dimensions de la boîte de simulation.

En général, la distance basale et le nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire évoluent dans le même sens. Toutefois, il est observé expérimentalement que pour certains états d'hydratation, l'ajout d'un petit nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire ne modifie pas la valeur de la distance basale. Par ailleurs, une fois que le système étudié a atteint l'état le plus stable, les molécules d'eau ajoutées s'adsorbent alors non pas dans l'interfoliaire, mais plutôt aux surfaces extérieures. Dans les deux cas, on observe alors l'apparition d'un plateau (figure 15), caractéristique de la formation d'un état d'hydratation stable.

Dans ce travail, il est considéré que l'ajout de molécules d'eau se fait exclusivement dans l'espace interfoliaire. La détection des états stables ne pourra alors se faire que si l'écart entre les nombres de molécules d'eau de deux états d'hydratation consécutifs n'est pas trop important. Cet écart était de $x = 1$ ou 2 (excepté pour les deux derniers états d'hydratation).

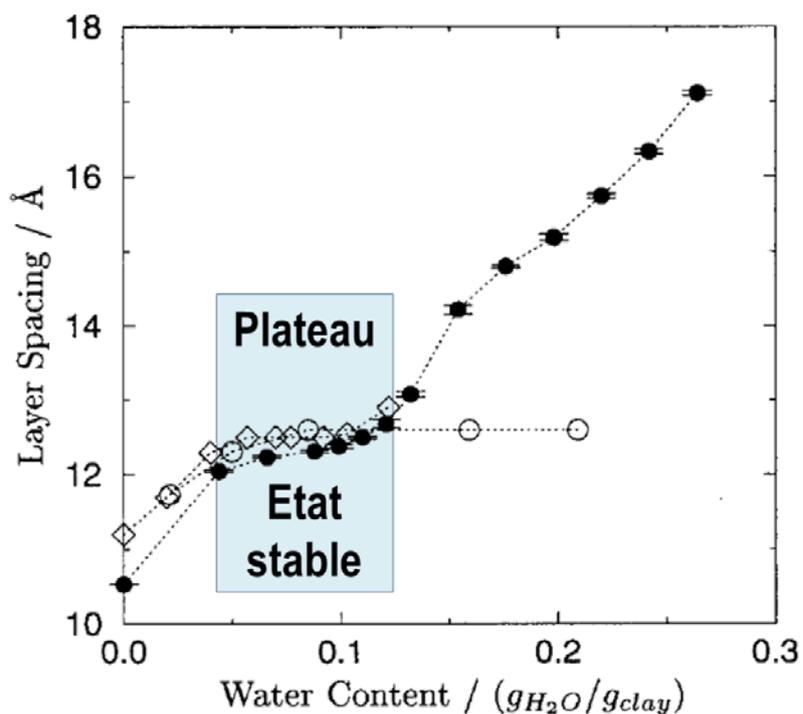


Figure 15 : Plateau formé sur la courbe de gonflement d'une montmorillonite césique, caractérisant la formation d'un état stable. Les résultats sont issus de la simulation (symboles pleins) et de mesures expérimentales (symboles vides) (Smith, 1998).

3.3.2.2 Energie d'hydratation

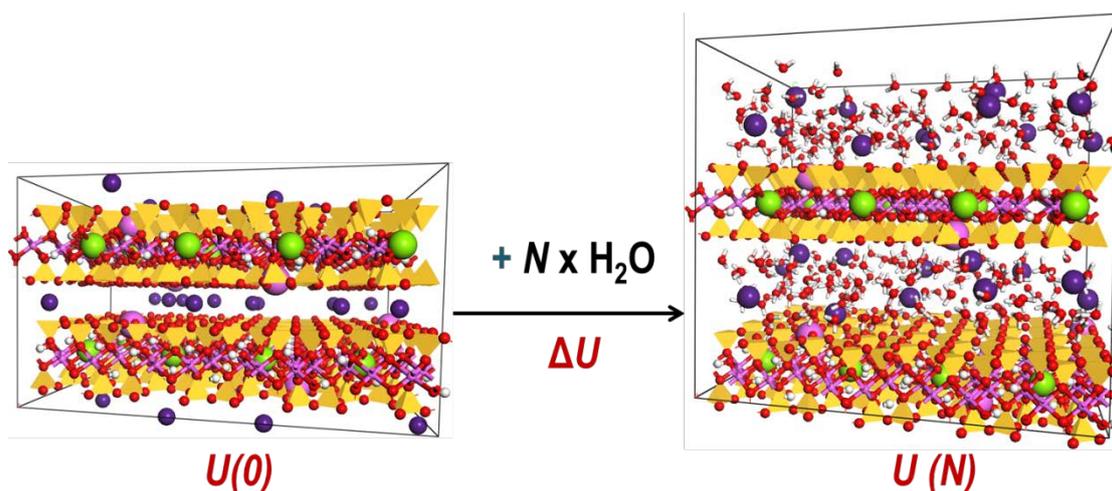


Figure 16 : Représentation schématique du processus d'hydratation.

L'énergie d'hydratation (ΔU) (Boek *et al*, 1995a, 1995b; Smith, 1998; Kirkpatrick *et al*, 2005; Liu et Lu, 2006; Liu *et al*, 2008; Kalinichev *et al*, 2010) permet d'évaluer la variation d'énergie par rapport au

nombre de molécules d'eau introduite dans l'espace interfoliaire partant de l'état sec de l'argile (figure 16). Pour un état donné, la valeur de l'énergie obtenue permet alors de savoir si l'introduction de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire permet de stabiliser le système du point de vue énergétique, comparativement à un système ne contenant que des molécules d'eau. Dans ce cas, on observe alors la formation de minima (figure 17) sur le tracé de la courbe d'énergie d'hydratation. Elle est calculée dans ce travail selon la formule :

$$\Delta U = \frac{\langle U(N) \rangle - \langle U(0) \rangle}{N} \quad (23)$$

Dans cette formule, N est le nombre molécules d'eau dans l'espace interfoliaire pour un état d'hydratation donné, $\langle U(N) \rangle$ et $\langle U(0) \rangle$ sont respectivement les moyennes des énergies potentielles pour une argile à l'état hydraté (contenant N molécules d'eau) et à l'état sec ($N = 0$).

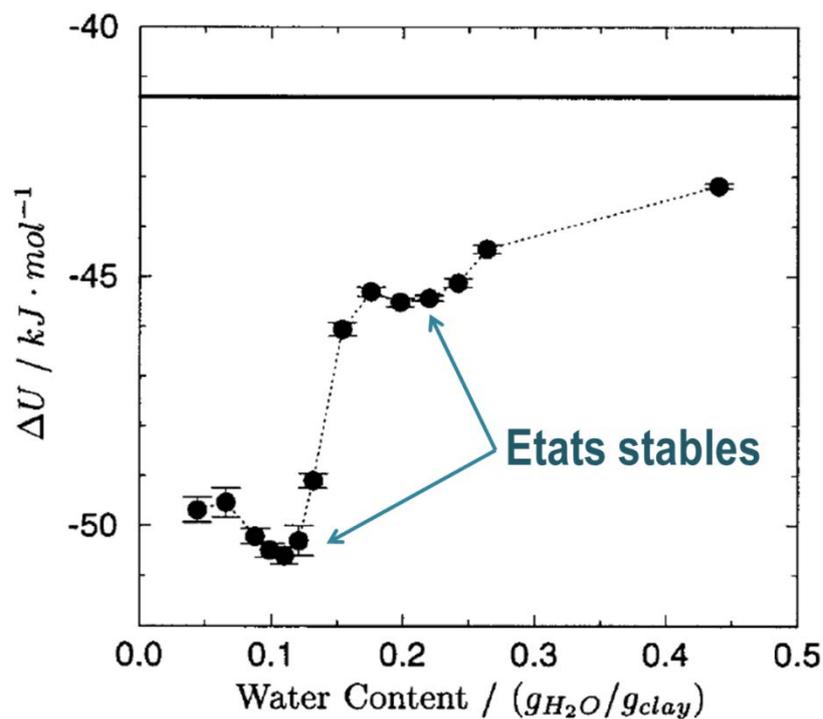


Figure 17 : Etats stables localisés par les minima d'énergie observés sur la courbe théorique de la variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau contenue dans l'espace interfoliaire d'une argile césique. (Smith, 1998).

3.3.2.3 Energie d'immersion

L'énergie d'immersion (Q) (Smith, 1998; Liu *et al*, 2008) calculée par l'équation (24) peut se définir pour un système à un état d'hydratation donné, comme l'énergie consommée ou libérée par ce système lorsqu'il est immergé dans l'eau (voir figure (18)). Elle permet d'évaluer la stabilité relative des différents états hydratés non pas par rapport à l'état sec, comme c'est le cas pour l'énergie d'hydratation, mais par rapport à un autre état hydraté, en tenant compte de l'énergie d'interaction du nombre de molécules d'eau ajoutées ou retirées dans le système. Comme dans le cas de l'énergie d'hydratation, les états stables sont caractérisés par des minimas sur le tracé de la courbe de l'énergie d'immersion.

$$Q = \langle U(N) \rangle - \langle U(N_0) \rangle - (N - N_0)U_{\text{bulk}} \quad (24)$$

Dans l'équation (24), N_0 et $\langle U(N_0) \rangle$ représentent le nombre de molécules d'eau et l'énergie potentielle moyenne d'un état d'hydratation de référence, qui dans le cadre de ce travail a été choisi comme étant l'état le plus hydraté ($x = 32$). U_{bulk} est l'énergie potentielle moyenne de l'eau. Elle a été déterminée dans ce travail après simulation dans les ensembles *NPT* (0,1 ns d'équilibration) et *NVT* (500 ps de production) d'un système constitué de 1024 molécules d'eau (dont les interactions sont décrites avec le champ de forces SPC flexible) à une densité de $0,9942 \text{ g/cm}^3$, une température de 298K et une pression égale à 1 bar. Le logiciel *LAMMPS* et les autres paramètres indiqués à la section 3.3.1 ont aussi été utilisés dans ces calculs.

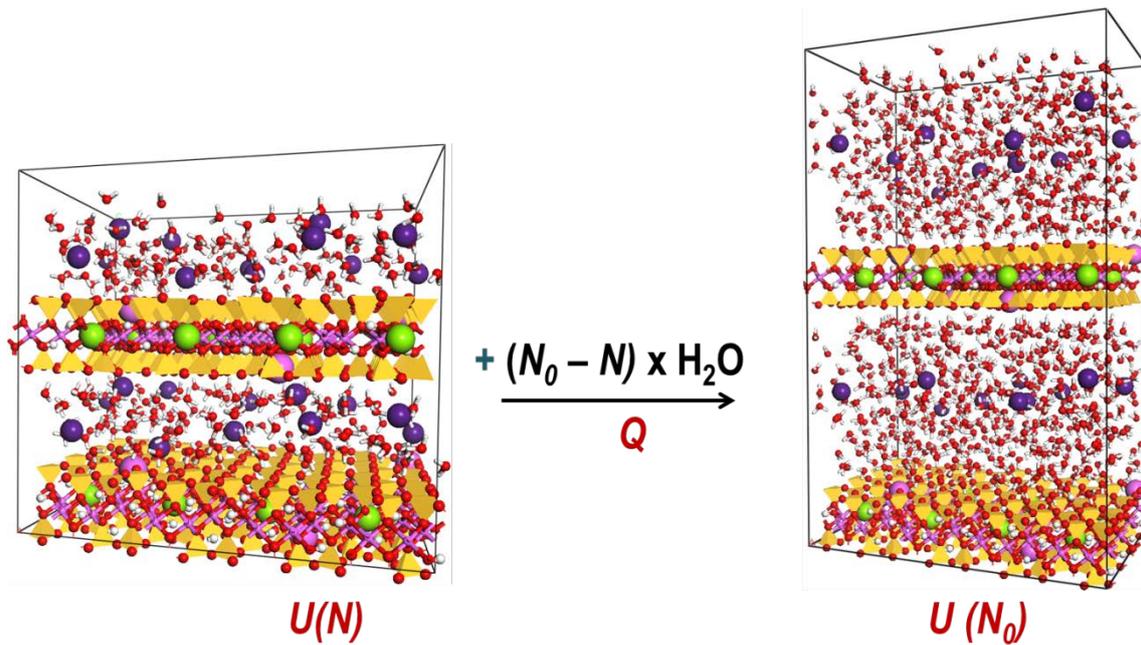


Figure 18 : Représentation schématique du processus d'immersion.

3.3.2.4 Chaleur isostérique d'adsorption

Pour les systèmes étudiés ici, la chaleur isostérique d'adsorption (q_{st}) (Smith, 1998) (équation (26)) mesure la chaleur dégagée par l'ajout d'un petit nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire d'une argile dans lequel une quantité d'eau a été préalablement adsorbée (figure 19).

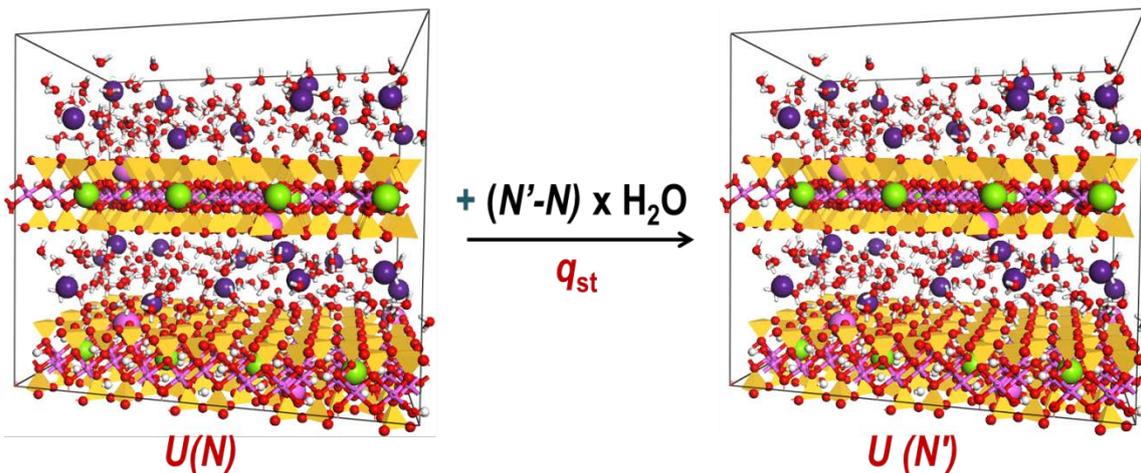


Figure 19 : Représentation schématique du processus d'adsorption. Les nombre N et N' sont le nombre de molécules d'eau de deux états d'hydratation consécutifs.

Elle est liée à la l'énergie différentielle d'adsorption (E_d) donnée par l'équation (26). L'enthalpie de vaporisation de l'eau est considérée comme la valeur de référence (ligne horizontale sur la figure 20).

$$q_{st} = -\frac{\langle U(N) \rangle - \langle U(N') \rangle}{(N' - N)} + RT \quad (26)$$

$$E_d = -\frac{\langle U(N) \rangle - \langle U(N') \rangle}{(N' - N)} \quad (25)$$

Dans ces équations, N et N' , puis $\langle U(N) \rangle$ et $\langle U(N') \rangle$ sont respectivement le nombre de molécules et les énergies potentielles moyennes de deux états d'hydratation consécutifs. Le terme RT (R est la constante des gaz parfaits et T la température) représente le travail effectué par une mole de molécules d'eau lors de l'adsorption et permet de convertir l'énergie en enthalpie.

En comparant la valeur de l'enthalpie de vaporisation de l'eau aux valeurs des chaleurs isostériques des systèmes étudiés, on peut alors déduire lequel des processus d'adsorption ou de désorption est favorable : l'adsorption sera favorable pour une déviation positive par rapport à la valeur de référence, et défavorisée si cette déviation est négative (Smith, 1998). Les états stables sont alors localisés aux points où la courbe de la chaleur isostérique croise la ligne horizontale dans le sens des énergies décroissantes (voir figure 20).

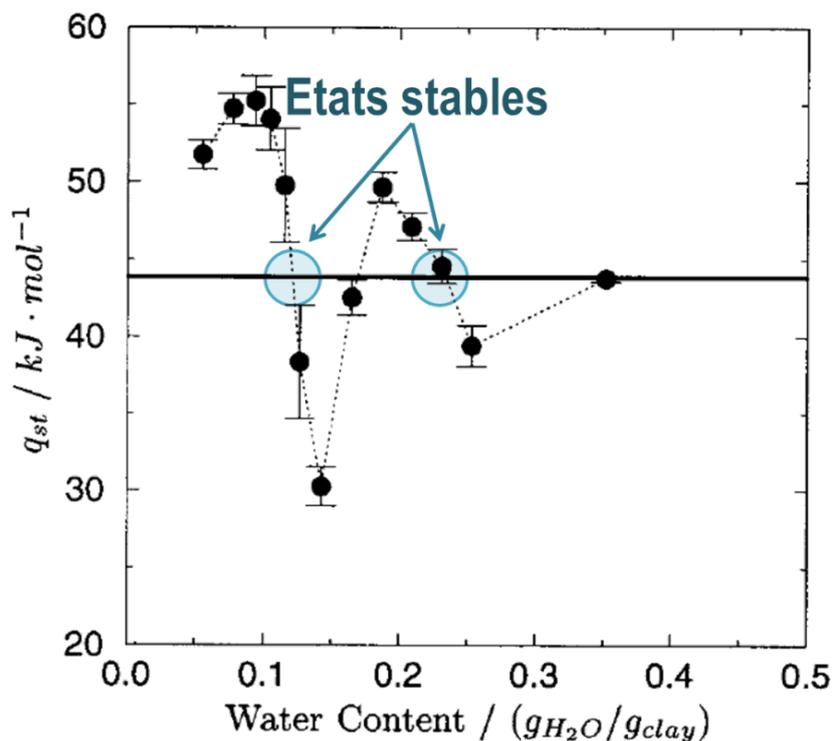


Figure 20 : Etats stables observés sur la courbe théorique de la variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau contenue dans l'espace interfoliaire d'une argile césique (Smith, 1998). L'état de référence est indiqué par la ligne horizontale.

3.3.3 Etude de la structure et de la dynamique dans l'espace interfoliaire

Les calculs effectués dans l'ensemble *NPT* ont permis d'identifier des états d'hydratation stables pour chacun des systèmes étudiés. Ces états stables ont ensuite été utilisés pour étudier la structure et la dynamique des ions et de l'eau dans les espaces interfoliaires des différents systèmes examinés à l'aide des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble *NVT* (section 2.2). Les volumes utilisés pour chacun des systèmes considérés ont été modifiés pour correspondre aux valeurs moyennes calculées à l'issue des simulations dans l'ensemble *NPT*. Les systèmes ont alors été optimisés, puis équilibrés pendant 500 ps, avant la phase de production qui a duré 1000 ps. Tous les états stables, correspondant à trois modèles de montmorillonite, ont été étudiés à 298 K, mais seuls les états stables obtenus avec le modèle *RanTO* ont été étudiés à 363 K.

3.3.4 Etude de la structure et de la dynamique à la surface

A la suite des études effectuées dans l'espace interfoliaire, le modèle appelé *RanTO* a été utilisé pour étudier les propriétés de quelques ions (Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) et de l'eau à la

surface de la montmorillonite. Contrairement aux systèmes précédent (32 unités cellulaires pour deux couches TOT), ceux utilisés ici ont été rendu un peu plus larges (40 unités cellulaires pour deux couches TOT). Pour chacun des ions étudiés, l'espace interfoliaire a alors été rempli avec le nombre de molécules d'eau correspondant à l'état le plus stable identifié après l'étude des propriétés d'hydratation des argiles. Les volumes des boîtes de simulation ainsi constituées ont été augmentés suivant l'axe z pour insérer 4144 molécules d'eau à la surface de la montmorillonite comme le montre la figure 21.

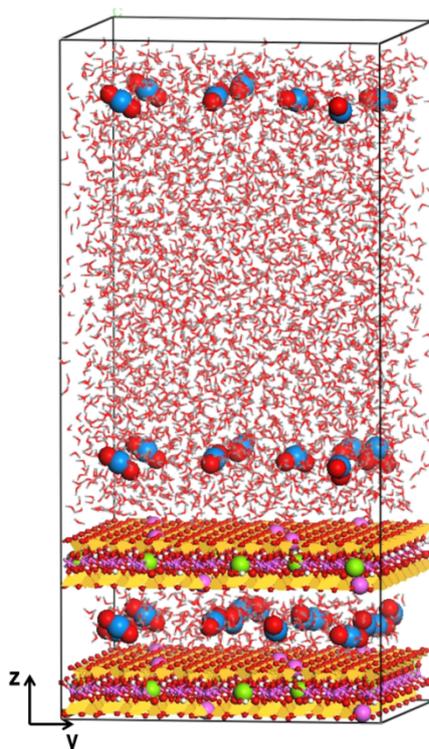


Figure 21 : Image du système utilisé, dans le cas de l'ion UO_2^{2+} pour étudier les propriétés à la surface de la montmorillonite. L'espace interfoliaire est rempli avec deux couches d'eau. Bleu (U), et gris (H).

Les énergies des systèmes construits ont été ensuite minimisées. Leurs volumes ont par la suite été équilibrés dans l'ensemble *NPT* pour une durée de 100 ps, précédant ainsi une autre phase d'équilibration de ces systèmes dans l'ensemble *NVT* pendant 500 ps. La phase de production a duré 1000 ps. Ces simulations ont été effectuées pour les systèmes considérés aux deux valeurs de températures précédemment évoquées (298 K et 363 K).

3.3.5 Etude de la structure et de la dynamique en milieu aqueux

Afin d'observer et quantifier l'influence des argiles sur la structure et la dynamique des ions et de l'eau, il est nécessaire de comparer les propriétés obtenues dans l'espace interfoliaire et à la surface, à celles obtenues en milieu aqueux. Pour ce faire des boîtes de simulation ont été construites, contenant 1024 molécules d'eau et 16 paires (Cation⁺, Cl⁻), ou 8 paires (Cation²⁺, 2Cl⁻), selon que le cation est monovalent ou divalent. Ces systèmes ont été équilibrés durant 100 ps dans l'ensemble *NPT* ($P = 1$ bar) et les trajectoires analysées ont été générées après 500 ps de production. Les systèmes ont également été étudiés aux deux températures (298 K et 363 K) considérées.

3.3.6 Propriétés calculées

3.3.6.1 Distribution atomique suivant la normale à la surface de la montmorillonite

La pénétration de l'eau dans l'espace interfoliaire des smectites entraîne une réorganisation des positions des espèces qui s'y trouvent. Ces dernières s'organisent alors, en fonction de la charge de surface, et il s'en suit une distribution des atomes selon la direction perpendiculaire à la surface de l'argile (figure 22). Pour une espèce donnée, on détermine sur l'ensemble de la trajectoire, le nombre moyen ($\langle N_\alpha(\Delta z) \rangle$) d'atomes ou ions de même type se situant dans un intervalle Δz parallèle à la surface de l'argile. La valeur obtenue est normalisée par rapport au volume (ΔV) de l'intervalle d'épaisseur Δz . La densité atomique $\rho_\alpha(z)$ pour une espèce α se calcule alors comme l'indique l'équation (27).

$$\rho_\alpha(z) = \frac{\langle N_\alpha(\Delta z) \rangle}{\Delta V} \quad (27)$$

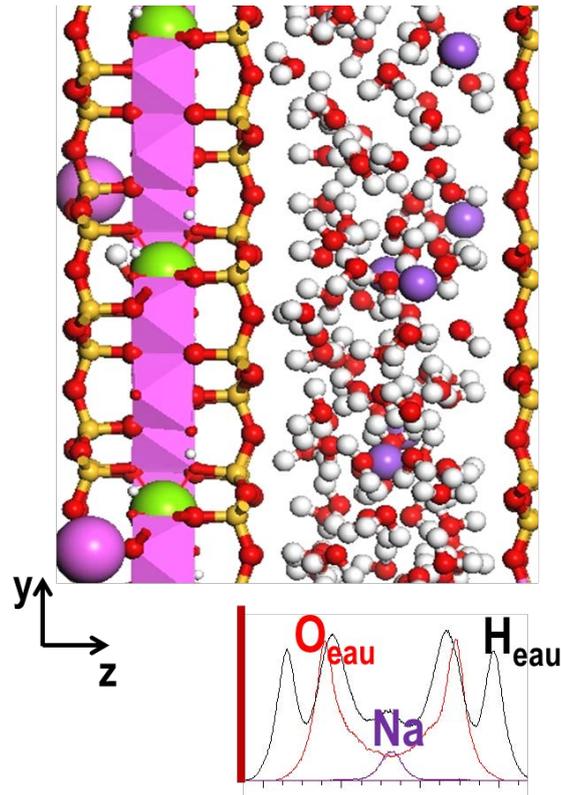


Figure 22 : Distribution des ions Na^+ et des molécules d'eau suivant la direction perpendiculaire à la surface de la montmorillonite.

3.3.6.2 Contours atomiques à la surface

La distribution des atomes peut aussi se déterminer suivant le plan parallèle à la surface de l'argile. Ceci permet notamment d'observer les sites préférentiels d'adsorption et la dynamique des atomes de l'espace interfoliaire à la surface de l'argile. Pour une argile donnée, il faut diviser sa surface en rectangles élémentaires ayant chacun une aire égale au produit $\Delta x \Delta y$ des distances élémentaires suivant les deux axes parallèles à la surface de l'argile. Pour un atome α les contours de surface représentent alors les probabilités $\rho_\alpha(x,y)$ de trouver cet atome dans chacun de ces rectangles élémentaires définis à la surface de l'argile. Ces probabilités ont été déterminées selon l'équation (28).

$$\rho_\alpha(x, y) = \frac{\langle N_\alpha(\Delta x \Delta z) \rangle}{\Delta x \Delta y} \quad (28)$$

Dans cette équation, $\langle N_\alpha(x,y) \rangle$ est le nombre moyen de fois où atome α est localisé dans un rectangle élémentaire $\Delta x \Delta y$. Il a été déterminé pour 500 configurations de la dernière moitié de la trajectoire,

séparées entre elle par un intervalle de temps de 1ps. La figure 23 montre les contours de surface des ions Sr^{2+} à la surface de la montmorillonite.

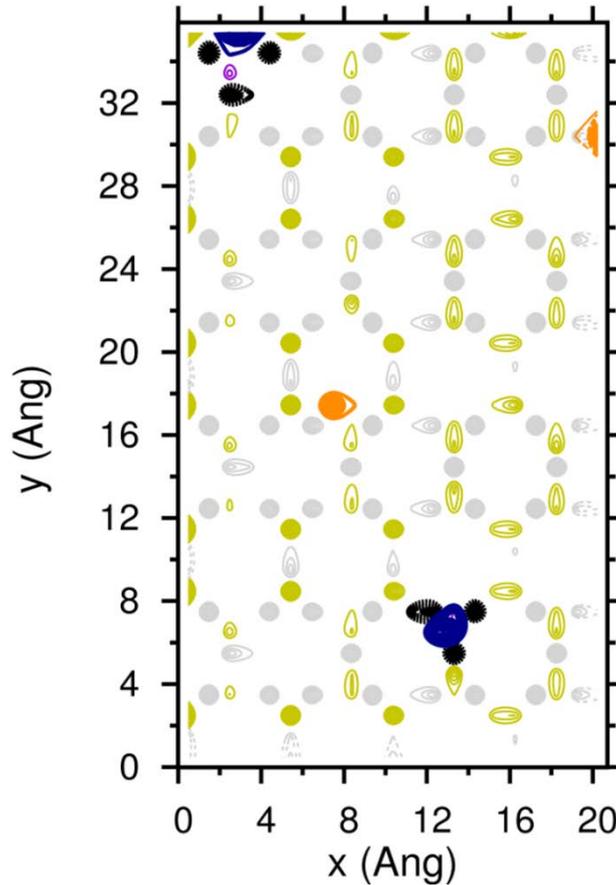


Figure 23 : Contours de surface des ions Sr^{2+} (bleu et orange) dans l'espace interfoliaire. Les atomes de la surface de l'argile sont aussi représentés : O (gris et noir), Si (jaune), Al (violet).

3.3.6.3 Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination

Les fonctions de distribution radiale (équation (29)) permettent de déterminer l'organisation des atomes (ions) les uns par rapport aux autres. Plus exactement, si on considère une paire d'atomes α et β dans le système étudié, la fonction de distribution radiale mesure la probabilité de trouver l'atome β à la distance $r_{\alpha\beta}$ de l'atome α . Une fois que la fonction de distribution radiale est connue, il est alors possible de déduire le nombre d'atomes β qui se trouvent à la distance $r_{\alpha\beta}$ de l'atome α en utilisant l'équation (30). Ces propriétés sont illustrées à la figure 24.

$$g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \frac{3\langle N_{\alpha\beta} \rangle}{4\pi\rho_{\beta}((r_{\alpha\beta}+\delta r)^3 - r_{\alpha\beta}^3)} \quad (29)$$

$$n_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^{r_{\alpha\beta}} g(r)r^2 dr \quad (30)$$

Dans ces équations, $\langle N_{\alpha\beta} \rangle$ est le nombre moyen d'atomes β à la distance $r_{\alpha\beta}$ de l'atome α , et ρ_{β} est le nombre densité de l'atome β (nombre d'atomes β par unité de volume).

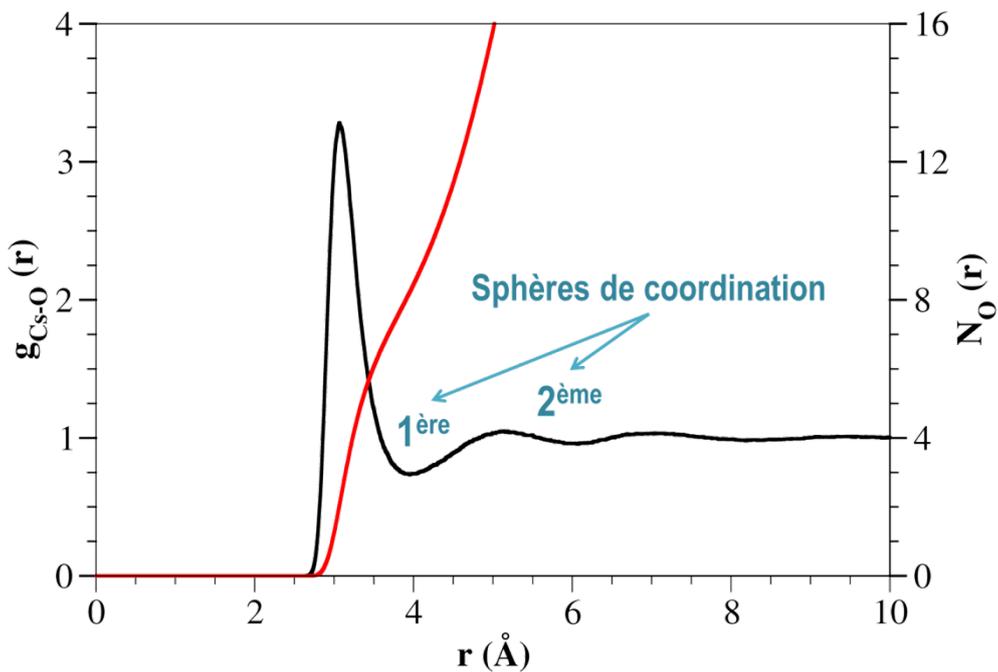


Figure 24 : Fonction de distribution radiale $g(r)$ (ligne noire) et nombre de coordination $N(r)$ (ligne rouge) de la paire Cs-O en milieu aqueux.

Chaque valeur minimale de la fonction de distribution radiale correspond au remplissage total d'une sphère de coordination autour de l'atome étudié (atome α selon les définitions utilisées dans les équations (28) et (29)). On déduit alors à partir des positions des différents minima, les nombres de coordination (voir figure 24) de la 1^{ère}, 2^{ème}, ... et $n^{\text{ème}}$ sphère de coordination. Seule la première sphère de coordination a été considérée dans ce travail.

3.3.6.4 Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion ont été calculés pour évaluer la mobilité des ions étudiés en milieu aqueux, dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Pour un atome donnée, le coefficient de diffusion a été déduit du carré de son déplacement moyen dans le milieu considéré, selon la relation d'Einstein (Allen et Tildesley, 1987) :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=0}^n \langle |r_i(t) - r_i(t_0)|^2 \rangle = 2dDt \quad (33)$$

Dans l'équation (33), N représente le nombre d'atomes d'un certain type, $r_i(t)$ et $r_i(t_0)$ sont respectivement les positions de l'atome i aux instants t et t_0 . Les crochets angulaires indiquent que la moyenne du carré du déplacement a été déterminée pour plusieurs origines de temps t_0 prises sur l'ensemble de la trajectoire analysée. D représente le coefficient de diffusion qui est déterminé en prenant la pente de la courbe du carré du déplacement moyen en fonction du temps. d représente la dimensionnalité du système qui peut être égale à 1, 2, ou 3 pour les calculs respectifs des coefficients de diffusion en 1, 2, ou 3 dimensions.

Les carrés des déplacements moyens des atomes étudiés ont été calculés en utilisant les dernières moitiés (500 ps) des trajectoires (1000 ps) obtenues à l'issue des phases de production des systèmes contenant la montmorillonite. En milieu aqueux, toute la trajectoire (500 ps) a été utilisée. Dans les deux cas, l'intervalle de temps entre deux configurations consécutives d'une trajectoire était de 0,5 ps, et le nombre d'origine de temps égal à 250. Pour tous les systèmes étudiés, la première partie de la courbe du carré du déplacement moyen longue de 10 ps a été considérée comme correspondante au régime balistique de diffusion, et n'a pas été prise en compte dans la dérivation des coefficients de diffusion. La partie restante a alors été divisée en 4 blocs égaux de 60 ps (figure 26) et les pentes de la courbe pour chaque bloc ont été calculées en utilisant la méthode de régression linéaire (Merritt, 1962). Les valeurs obtenues des 4 blocs ont ensuite été utilisées pour calculer la pente globale et son incertitude, selon les équations (19) à (34). Les valeurs des coefficients de diffusion sont présentées dans ce travail avec une incertitude de $\pm 2\sigma$.

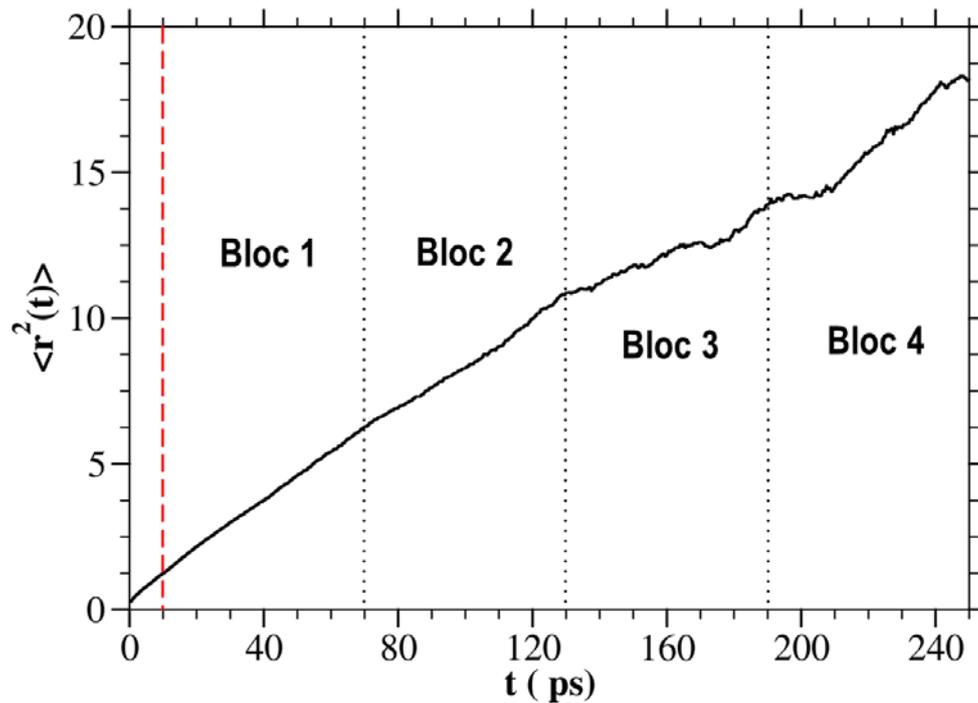


Figure 25 : Représentation de l'évolution du carré du déplacement moyen en fonction du temps et des blocs utilisés pour le calcul du coefficient de diffusion.

Il est donc possible à partir de cette équation de déterminer les composantes individuelles des coefficients de diffusion dans les argiles. Il a été démontré que l'utilisation des temps de calcul relativement longs au cours des simulations permet d'observer que le mouvement des espèces interfoliaires est restreint dans la direction perpendiculaire à la surface de l'argile, entraînant alors des mouvements principalement orientés suivant les directions xx et yy parallèles à la surface de l'argile (Wang *et al*, 2006; Kosakowski *et al*, 2008; Liu *et al*, 2008; Bourg et Sposito, 2010; Rotenberg *et al*, 2010; Zheng et Zaoui, 2011). Les systèmes étudiés dans ce travail ont permis de faire des observations similaires. Ceci signifie alors que le coefficient de diffusion parallèle est une estimation cohérente de la mobilité des espèces interfoliaires des argiles. Cependant, la restriction des mouvements qui apparaît dans la direction perpendiculaire est due à la présence des couches TOT de l'argile, et cette contribution doit être prise en compte afin de considérer l'influence réelle de l'argile sur la mobilité. Par ailleurs, les coefficients de diffusion dans les argiles seront comparés aux valeurs obtenues en milieu aqueux (obtenues dans ce travail), et aux valeurs expérimentales (dans les argiles et en milieu aqueux) qui sont calculées dans les deux cas en 3 dimensions.

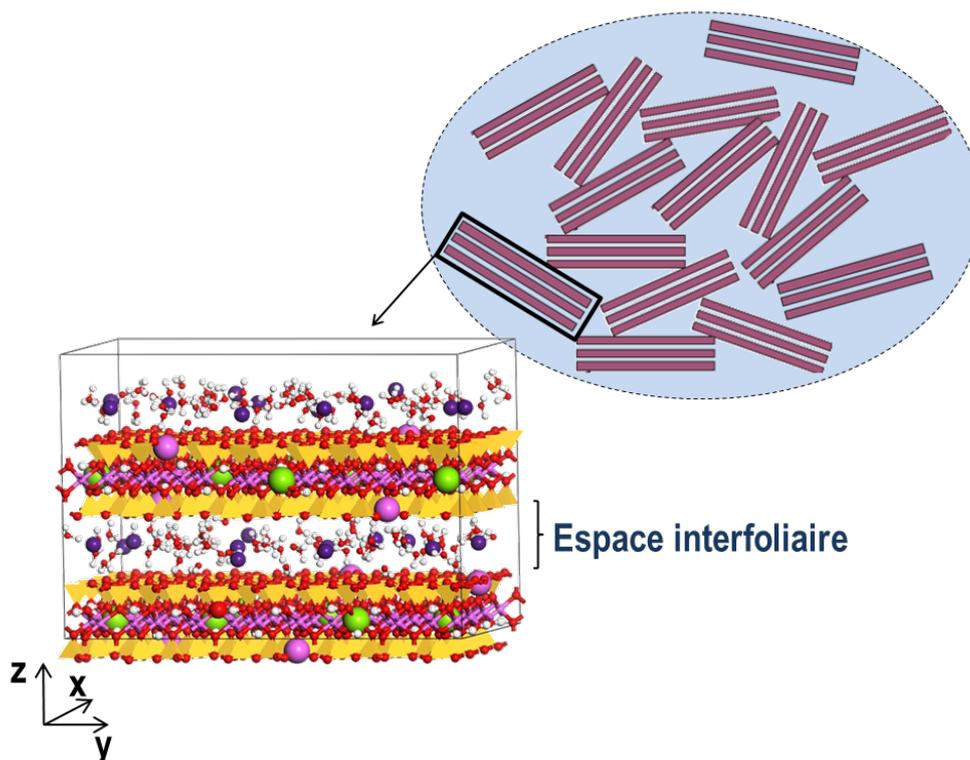
La variété de champs de forces utilisés dans l'étude des propriétés des argiles fait alors qu'il est difficile de comparer directement les résultats obtenus en utilisant deux champs de forces différents. Au

lieu de comparer les valeurs absolues de ces coefficients, on peut plutôt utiliser le faire avec les valeurs relatives (D_r) (Bourg et Sposito, 2010; Kosakowski *et al*, 2008), définies par l'équation (34).

$$D_r = \frac{D_{interfolaire}}{D_{aqueux}} \quad (34)$$

L'utilisation des valeurs relatives des coefficients de diffusion permet de minimiser les incertitudes introduites par les imprécisions des champs de forces utilisés pour reproduire les coefficients de diffusion de l'eau et des ions en milieu aqueux. Les coefficients de diffusion relatifs sont alors vus comme des facteurs de retardement ou d'accélération de la mobilité des espèces étudiées, et pour les valeurs de $D_r = 1$, on une espèce sera aussi mobile qu'en milieu aqueux, tandis que si D_r tend vers 0, l'espace sera considérée comme relativement immobile dans l'argile.

4. Effets de l'arrangement des substitutions isomorphiques dans les feuillets sur les propriétés d'hydratation de la montmorillonite, ainsi que sur l'adsorption et la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire à 298K



Les chapitres précédents ont permis d'expliquer la structure de l'argile utilisée, la méthode et les techniques de travail employés, les types de systèmes étudiés, et les méthodes ayant servi au calcul de diverses propriétés. Le chapitre actuel et les deux qui vont suivre, seront donc consacrés à la présentation des résultats obtenus.

Dans la littérature, plusieurs types d'échantillons ou modèles, différents par leurs compositions atomiques, sont utilisés pour étudier les propriétés de la montmorillonite. La comparaison des résultats générés par chacun de ces échantillons montre aisément que bon nombre de propriétés de la montmorillonite (et des smectites en général) dépendent de la nature de l'échantillon (modèle) utilisé. Parlant de la nature de l'échantillon, on fait notamment référence à la quantité et la répartition de la charge de surface, ainsi que la nature des ions présents dans l'espace interfoliaire. Des études expérimentales comparatives utilisant plusieurs échantillons de montmorillonite ont d'ailleurs révélé que les propriétés de gonflement des montmorillonites dépendaient de la nature de l'échantillon étudié. C'est par exemple le cas de Chiou et Rutherford (1997) dont les travaux ont montré que pour plusieurs cations, l'absorption d'eau dans l'espace interfoliaire devient plus importante lorsque la charge de la montmorillonite est augmentée. De leur côté, Sato *et al.* (1992a) ont observé, également pour plusieurs cations, que les distances basales des montmorillonites diminuent lorsque leurs charges totales augmentent, ou lorsque les quantités de charge dans les feuillets tétraédriques croissent. Identiquement, Onodera *et al.* (1998) sont parvenus à la conclusion selon laquelle les quantités de charge octaédrique et tétraédrique déterminent les sites de fixation du césium dans les smectites, un résultat confirmé par les travaux théoriques de Liu *et al.* (2008) qui montrent par la même occasion une influence de la location de la charge (tétraédrique ou octaédrique) sur la mobilité du césium dans les smectites.

Il est donc clair d'après les observations précédentes que la répartition des charges dans les feuillets tétraédriques et octaédriques influence les propriétés des smectites. En revanche, il n'existe pas d'études nous renseignant sur une possible influence de l'arrangement des positions des substitutions isomorphiques dans les feuillets d'une smectite ayant une charge totale et des répartitions de charge octaédrique et tétraédrique fixes. Or, comme cela a été expliqué à la section 3.1, les possibilités d'arrangement des substitutions isomorphiques sont nombreuses, et il serait donc intéressant d'étudier leur impact sur les propriétés physico-chimiques des smectites (montmorillonite dans le cas présent). C'est la raison pour laquelle les modèles présentés à la section 3.1 ont été développés et utilisés dans cette partie du travail. La conception et l'étude de ces modèles se veulent être une contribution à l'amélioration des modèles microscopiques de description des argiles. Ceci revêt une importance particulière si l'on considère notamment que la prise en compte de la diversité

compositionnelle des argiles est nécessaire pour améliorer les prédictions faites lorsque des méthodes théoriques comme la dynamique moléculaire, sont utilisées pour prédire le comportement des ions dans les argiles. Dans le cadre de cette étude il était également important de considérer la nature des cations interfoliaires (taille et charge), qui impacte sur la séquence d'hydratation des smectites (Mooney *et al*, 1952a; Calvet, 1973; Suquet *et al*, 1975; Berend *et al*, 1995; Cancela *et al*, 1997; Cases *et al*, 1997;). C'est la raison pour laquelle plusieurs cations ont été considérés, parmi lesquels les ions Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , et Ni^{2+} que l'on retrouve dans les déchets radioactifs. Ceci permettra éventuellement de dégager une séquence de dépendance entre les arrangements des substitutions isomorphiques dans les feuillets et les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite, en fonction de la taille et de la charge du cation interfoliaire. De même, pour juger de la qualité des modèles étudiés, il est indispensable de comparer les résultats obtenus à ceux expérimentaux, qui sont nombreux dans le cas des ions tels que Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , et Mg^{2+} , qui sont aussi utilisés dans ce travail.

4.1 Propriétés d'hydratation

Les propriétés d'hydratation déterminées pour toutes les montmorillonites homoioniques et les trois modèles d'argile étudiés dans ce travail sont présentées. Pour chacun des cations étudiés, les propriétés calculées sont présentées et comparées aux valeurs de la littérature. Par la suite, une discussion est élaborée pour analyser les origines des différences ou similitudes pouvant exister entre les données de ce travail et celles obtenues précédemment.

4.1.1 Distance basale

Les valeurs des distances basales calculées avec les trois modèles de montmorillonite utilisés dans ce travail sont révélées, et comparées à celles obtenues dans les travaux antérieurs, aussi bien expérimentaux que théoriques. Dans certains cas, les courbes de gonflement expérimentales présentées dans ce travail ont été recalculées pour représenter non pas la variation de la distance basale en fonction de l'humidité relative (tel que présenté dans la littérature) mais plutôt la variation de la distance basale en fonction de la teneur en eau exprimée en $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$. Les états hydratation stables peuvent être identifiés sur les courbes de gonflement par la formation de plateaux (section 3.3.2.1). Comme on peut le voir sur les figures 24 à 32, les plateaux ne sont visibles que pour un seul état d'hydratation qui est l'état mono-hydraté. Les teneurs en eau correspondant aux autres états d'hydratation utilisées dans cette partie pour déduire les distances basales n'ont pu être identifiés

qu'après exploitation des données énergétiques (énergies d'hydratation, énergie d'immersion, et les chaleurs isostériques d'adsorption) de chacun des cations étudiés qui feront l'objet des sections après celle-ci.

Cations	Rayon ionique (Å) ^{a, b}	Enthalpie d'hydratation (kJ/mol) ^c	Potentiel ionique (Charge/Rayon)
Li ⁺	0,76	-520	1,32
Na ⁺	1,02	-406	0,98
K ⁺	1,38	-320	0,72
Rb ⁺	1,52	-296	0,65
Cs ⁺	1,67	-264	0,60
Mg ²⁺	0,72	-1926	2,78
Ca ²⁺	1,00	-1579	2,00
Sr ²⁺	1,18	-1446	1,69
Ba ²⁺	1,35	-1306	1,48
Ni ²⁺	0,69	-2096	2,90
UO ₂ ²⁺	1,80		1,11

Tableau 8 : Rayons ioniques, enthalpies d'hydratation et potentiels ioniques des différents cations étudiés dans ce travail. ^a (Shannon, 1976) ^b (Guilbaud et Wipff, 1993) ^c (Smith, 1977)

Sodium

Les distances basales des montmorillonites sodiques de ce travail et quelques-unes des valeurs expérimentales disponibles dans la littérature sont présentées à la figure 27 et dans le tableau 9. On peut notamment observer à la figure 27 que les distances basales calculées ne varient pas en fonction du modèle de montmorillonite utilisé dans ce travail. L'allure des courbes calculées est analogue à celles obtenues expérimentalement (Mooney *et al.*, 1952; Calvet, 1973a; Fu *et al.*, 1990; Berend *et al.*, 1995; Cancela *et al.*, 1997) pour des teneurs en eau comprises entre 0 et 250

$\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ (figure 27). Au-delà de $250 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ les courbes calculées dans ce travail croissent de façon monotone, contrairement à celles de l'expérience qui ont tendance à se stabiliser.

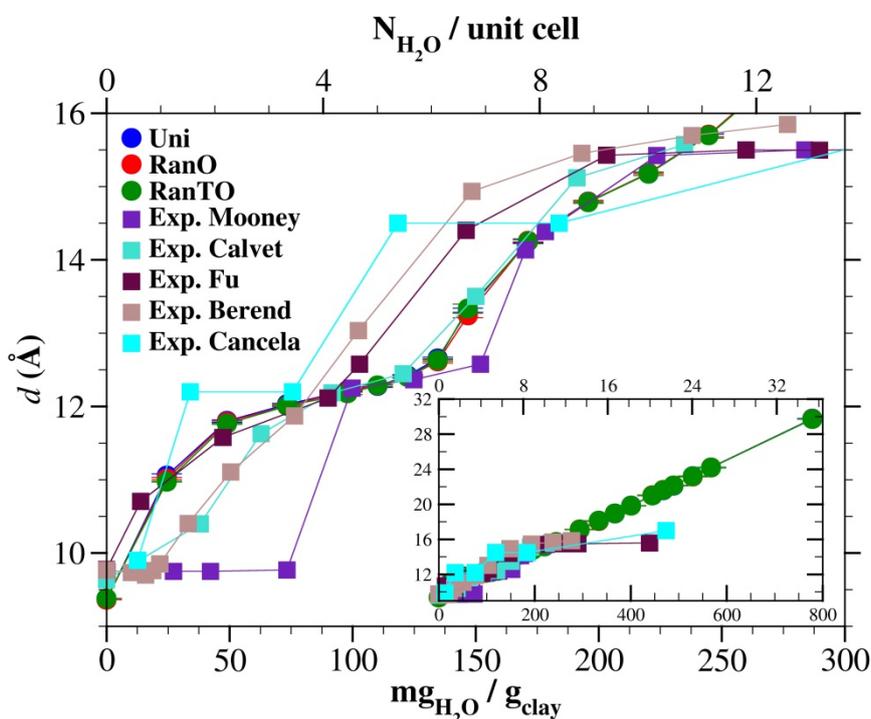


Figure 26 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Mooney *et al.* (1952), Calvet (1973a), Fu *et al.* (1990), Berend *et al.* (1995), et Cancela *et al.* (1997).

A l'état sec, la distance basale calculée pour les montmorillonites sodiques étudiées dans ce travail est égale à $9,34 \text{ \AA}$. Cette valeur reproduit raisonnablement (avec une marge d'erreur inférieure à 5%) celles déterminées expérimentalement, et est proche aux résultats obtenus dans d'autres simulations. Un plateau, correspondant à la formation d'un état d'hydratation stable est visible autour de $100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ aussi bien pour les courbes calculées dans ce travail, que pour celles de Calvet (Calvet, 1973a), Mooney *et al.* (1952b) (voir figure 9), et Ferrage *et al.* (2005). Ce plateau n'est pas visible sur les autres courbes (Fu *et al.*, 1990; Berend *et al.*, 1995; Cancela *et al.*, 1997). Selon les observations expérimentales, l'état stable localisé autour de $100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ correspond à l'état mono-hydraté, qui contient environ 3 à 5 H_2O par maille élémentaire $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ pour les résultats expérimentaux présentés dans le tableau 9. Cette valeur est de $5,5 \text{ H}_2\text{O}$ par $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ dans ce travail, et les distances basales calculées pour l'état mono-hydraté ($12,36 - 13,42$) sont proches des valeurs théoriques et expérimentales obtenues précédemment (voir tableau 9). Il en est de même pour la distance basale de l'état bi-hydraté ($15,70 - 15,93$) dans lequel on dénombre $10 \text{ H}_2\text{O}$ par maille

élémentaire dans ce travail, et entre 6 et 10 H₂O par maille élémentaire dans les travaux expérimentaux.

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	9,34 ± 0,01	9,80 ^{1,2} 10,17 ^{3,4} 9,85 ^{5,6} 9,70 ⁷ 9,73 - 10,39 ⁸ 9,60 ⁹ 10,80 ¹⁰ 10,24 ¹¹ 10,07 ¹²	9,60 ¹⁷ 9,60 ¹⁸ 9,78 ¹⁹ 9,55 ²⁰ 9,69 ²¹ 9,80 - 10,00 ²⁶
mono-hydraté	12,63 ± 0,02	12,30 ^{1,3} 12,08 ^{5,13} 12,00 ⁷ 12,42 - 12,57 ¹¹ 12,42 - 12,57 ⁸ 11,54 ⁴ 12,40 ¹⁴ 12,50 ¹⁵ 12,20 ⁹ 12,20 ¹² 12,20 ⁶ 12,70 ¹⁰ 12,00 - 12,50 ¹⁶	12,36 ²² 12,25 ¹⁷ 12,58 ¹⁹ 12,50 ²⁰ 12,47 ²³ 12,20 ²⁴ 12,30 - 12,55 ¹⁸ 12,40 ²⁶
bi-hydraté	15,70 ± 0,04	14,20 ² 14,96 ² 15,28 ¹³ 15,50 ^{7,15} 14,65 - 14,89 ⁸ 15,30 ^{1,14} 15,10 ⁹ 15,70 ¹⁰ 14,93 ¹¹ 14,77 ¹² 14,52 ⁶	15,50 ²² 15,50 ¹⁷ 15,42 ¹⁹ 15,55 ²⁰ 14,50 ²⁴ 15,40 - 15,45 ¹⁸ 15,60 ²⁶
tri-hydraté	19,84 ± 0,02	17,07 ^{1,11} 18,77 ¹³ 18,30 ⁷ 18,00 ¹⁵ 16,87 - 18,19 ⁸ 18,36 ¹⁰ 17,35 ¹² 16,79 ⁶	18,10 ²⁵ 18,50 - 19,00 ²⁶
tétra-hydraté	22,12 ± 0,02		

Tableau 9 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Na⁺ dans l'espace interfoliaire. ¹ (Marry *et al.*, 2002) ; ² (Skipper *et al.*, 1991) ; ³ (Boek *et al.*, 1995b) ; ⁴ (Chatterjee *et al.*, 2004) ; ⁵ (Skipper *et al.*, 1995a) ; ⁶ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ⁷ (Karaborni *et al.*, 1996) ; ⁸ (Chavez-Paez *et al.*, 2001b) ; ⁹ (Meleshyn et Bunnenberg, 2005) ; ¹⁰ (Kosakowski *et al.*, 2008) ; ¹¹ (Berghout *et al.*, 2010) ; ¹² (Tao *et al.*, 2010) ; ¹³ (Chang *et al.*, 1995) ; ¹⁴ (Malikova *et al.*, 2004a) ; ¹⁵ (Tambach *et al.*, 2004) ; ¹⁶ (Young et Smith, 2000) ; ¹⁷ (Calvet, 1973a) ; ¹⁸ (Ferrage *et al.*, 2005) ;

¹⁹ (Fu *et al.*, 1990) ; ²⁰ (Berend *et al.*, 1995) ; ²¹ (Rutherford *et al.*, 1997) ; ²² (Mooney *et al.*, 1952) ; ²³ (Cuadros, 1997) ; ²⁴ (Cancela *et al.*, 1997) ; ²⁵ (Berend, 1991) ; ²⁶ (Sato *et al.*, 1992a)

La distance basale pour l'état tri-hydraté est entre 4 et 10% supérieure aux valeurs expérimentales (Berend, 1991; Sato *et al.*, 1992b). L'état tétra-hydraté, difficilement identifiable dans les expériences a pu être déduit dans ce travail, et la distance basale calculée est de l'ordre de 22,0 Å.

Lithium

La courbe de gonflement et les distances basales calculées dans le cas du lithium sont présentées aux annexes 1.1 et 1.2. Comme dans le cas du sodium, les courbes obtenues avec les trois modèles de montmorillonite sont semblables. Les courbes théoriques de ce travail, comme dans le cas du sodium, croissent de manière infinie lorsque la teneur en eau augmente, tandis que les courbes expérimentales ont tendance à se stabiliser pour des teneurs en eau au-delà de 250 mg_{H₂O}/g_{argile}. Ceci est normal au vu de la technique de simulation utilisée dans ce travail. Les distances basales calculées sont assez proches de celles observées en ce qui concerne les états mono- et bi- hydratés qui sont le plus souvent observés dans les expériences. Même s'ils n'ont pas déterminé la distance basale, Berend *et al.* (1995) ont démontré que l'état tri-hydraté est susceptible de se former dans les montmorillonites lithiques pour des teneurs en eau très élevées. Toutefois, il faut noter que ce dernier coexiste avec l'état bi-hydraté, nettement plus abondant (Berend *et al.*, 1995). L'état tétra-hydraté a quant à lui été identifié par Posner et Quirk (1964) qui ont trouvé une distance basale de 22,5 Å, pas loin de la valeur de 21,64 Å déterminée dans ce travail. Le nombre de molécules H₂O par maille élémentaire O₂₀(OH)₄ calculé est de 4,5, 10, 15, et 19, respectivement pour les états mono-, bi-, tri-, et tétra-hydratés. Les valeurs expérimentales correspondantes sont comprises entre 2 et 5 pour l'état mono-hydraté, et entre 5 et 10 pour l'état bi-hydraté.

Les distances basales expérimentales et celles calculées dans ce travail sont semblables aussi bien pour les montmorillonites lithiques que pour les montmorillonites sodiques. C'est certainement la raison pour laquelle, à une teneur en eau donnée, les montmorillonites lithiques et sodiques présentent des similarités en ce qui concerne les abondances relatives des différents états d'hydratation (Berend *et al.*, 1995; Ferrage *et al.*, 2005). Ceci peut notamment s'expliquer par les tailles rayons ioniques et énergies d'hydratation qui sont assez proches pour les deux cations.

Potassium

Le potassium a un rayon ionique et une énergie d'hydratation intermédiaire entre celles du lithium et du sodium d'une part, et celles du rubidium et du césium d'autre part. Ceci justifie certainement pourquoi l'état tri-hydraté n'est pas observé expérimentalement dans les montmorillonites

potassiques. Par ailleurs, l'état bi-hydraté existe seulement pour des teneurs en eau très élevées (Sato *et al.*, 1992a; Berend *et al.*, 1995; Ferrage *et al.*, 2005). La courbe de gonflement représentée à la figure 27 et les valeurs compilées dans le tableau 10 montrent que les distances basales calculées dans ce travail dans ce travail sont toujours légèrement supérieures aux valeurs expérimentales, à l'exception de celle obtenue à l'état sec. Ces valeurs sont également comparables aux autres valeurs théoriques disponibles dans la littérature. Le nombre de H₂O par maille élémentaire O₂₀(OH)₄ varie de 2 à 6 pour l'état mono-hydraté et entre 6 et 9 pour l'état bi-hydraté selon les résultats de l'expérience. Les valeurs de ce travail sont respectivement de 5,0 et 10 H₂O par maille élémentaire O₂₀(OH)₄ pour ces deux états d'hydratation.

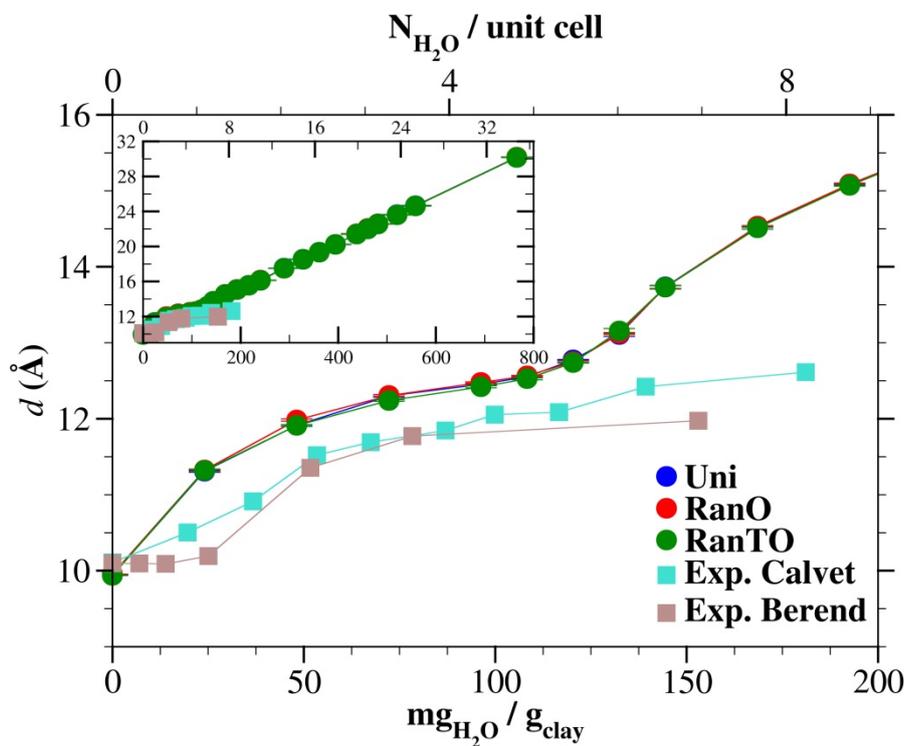


Figure 27 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K⁺. Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Calvet (1973a), et Berend *et al.* (1995).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	9,94 ± 0,01	9,86 ³ 9,80 ¹²	10,02 ¹⁷ 9,95 ²⁰ 10,00 ¹⁸ 10,20 - 10,60 ²⁶
mono-hydraté	12,74 ± 0,01	11,77 ³ 11,89 ¹² 12,46 ²⁹ 11,89 ⁶	12,50 ^{17,20} 12,40 - 12,65 ¹⁸ 12,40 ²⁶
bi-hydraté	16,13 ± 0,01	14,97 ³ 14,21 ¹² 16,30 ²⁹ 14,31 ⁶	16,00 ²⁰ 15,55 ¹⁸
tri-hydraté	19,34 ± 0,01	17,10 ¹² 20,10 ²⁹ 16,76 ⁶	
tétra-hydraté	22,02 ± 0,02		

Tableau 10 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions K⁺ dans l'espace interfoliaire. ³(Boek et al., 1995b) ; ⁶(Zheng et Zaoui, 2011) ; ¹²(Tao et al., 2010) ; ¹⁷(Calvet, 1973a) ; ¹⁸(Ferrage et al., 2005) ; ²⁰(Berend et al., 1995) ; ²⁶(Sato et al., 1992a) ; ²⁹(Chang et al., 1998).

Rubidium

Les résultats pour le rubidium sont présentés aux annexes 1.3 et 1.4. Les valeurs déterminées sont très proches des valeurs expérimentales dans le domaine compris entre 0 et 120 mg_{H2O}/g_{argile}, dans lequel on retrouve les états sec et mono-hydraté, qui sont les seuls susceptibles d'exister dans les montmorillonites rubidiqes (Berend *et al.*, 1995). Le nombre de molécules d'eau calculé pour l'état mono-hydraté dans ce travail est de 4,5 H₂O par O₂₀(OH)₄, ce qui est en accord avec les observations expérimentales de Berend *et al.* (1995).

Césium

La figure 28 illustre la variation de la distance basale en fonction de la teneur dans le cas du césium. Les courbes obtenues dans ce travail, similaires pour les trois modèles de montmorillonite sont présentées avec certaines courbes expérimentales. La distance basale à l'état sec est de calculée dans ce travail est de 10,60 Å, ce qui est proche des valeurs théoriques (10,50 - 10,80 Å) et expérimentales (10,90 - 11,32 Å) qui sont fournies dans le tableau 13. Pour les trois modèles de montmorillonite, un plateau est observé à environ 12,6 Å, ce qui est en accord avec l'intervalle compris entre 12,3 et 12,6 Å observé dans les expériences (voir figure 28 et tableau 11), et qui correspond à la formation d'un état mono-hydraté dans l'espace interfoliaire. Cet état mono-hydraté correspond à x = 4,5, une valeur en

accord avec les valeurs de 4,0 à 5,5 observée dans les travaux antérieurs dont les références sont citées dans le tableau 11. A l'état bi-hydraté, on observe une valeur de $x = 10,0$ dans ce travail et des valeurs oscillant entre 8,0 et 11,0 dans les autres simulations (tableau 11). Les valeurs de x pour l'état tri-hydraté sont de 15,0 dans ce travail et comprises entre 12,0 et 15,0 dans les travaux de Kosakowski *et al.* (2008).

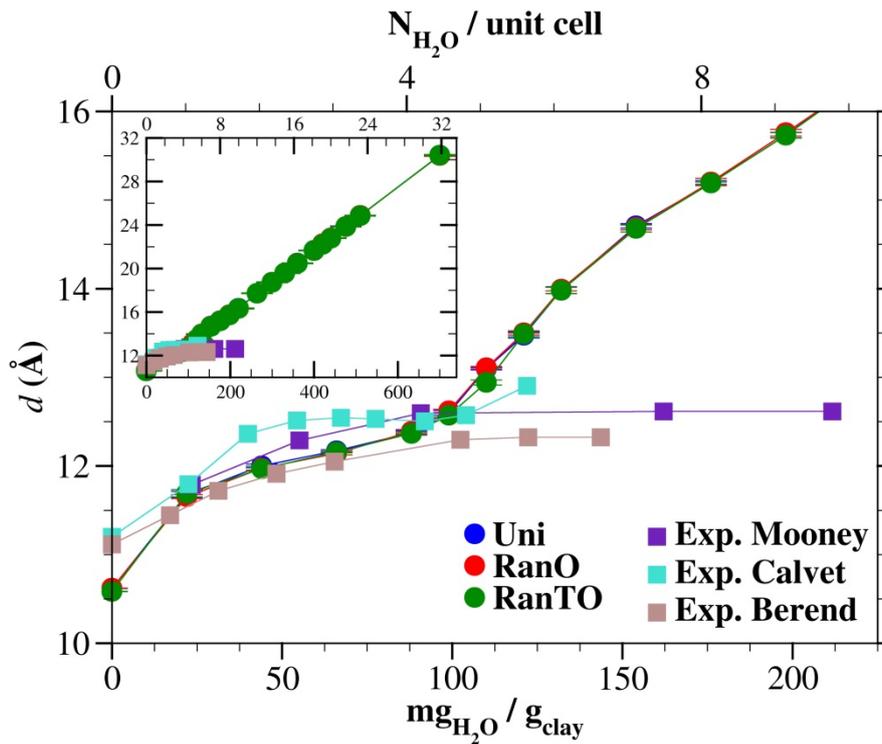


Figure 28 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Cs^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Mooney *et al.* (1952), Calvet (1973a), et Berend *et al.* (1995).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	10,58 ± 0,01	10,53 ³⁰ 10,80 ³² 10,80 ¹⁰ 10,60 - 10,70 ¹ 10,50 ³¹	11,20 ¹⁷ 11,20 ²⁰ 10,90 ²¹ 11,32 ²⁷
mono-hydraté	12,57 ± 0,01	12,68 ²⁹ 12,68 ³¹ 12,00 - 12,50 ¹⁶ 12,70 ¹ 12,70 - 12,90 ¹⁰ 12,60 - 12,70 ³¹ 12,22 ⁶	12,60 ²² 12,60 ¹⁷ 12,30 ²⁰
bi-hydraté	16,33 ± 0,02	15,74 - 16,33 ³⁰ 15,70 ¹ 15,70 ¹⁰ 16,30 ³¹ 14,88 ⁶	
tri-hydraté	19,58 ± 0,02	18,36 ¹⁰ 17,23 ⁶	
tétra-hydraté	22,22 ± 0,03	22,01 ³⁰ 21,87 ¹⁰	

Tableau 11 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Cs⁺ dans l'espace interfoliaire. ¹ (Marry et al., 2002) ; ⁶ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ¹⁰ (Kosakowski et al., 2008) ; ¹⁶ (Young et Smith, 2000) ; ¹⁷ (Calvet, 1973a) ; ²⁰ (Berend et al., 1995) ; ²¹ (Rutherford et al., 1997) ; ²² (Mooney et al., 1952) ; ²⁶ (Gournis et al., 2008) ; ³⁰ (Smith, 1998) ; ³¹ (Liu et al., 2008) ; ³² (Sutton et Sposito, 2001).

Magnésium, calcium, strontium, et baryum

Comme dans le cas des cations monovalents, les courbes obtenues croissent de façon monotone au-delà des plateaux observés autour de 100 mg_{H₂O}/g_{argile} pour le magnésium (annexes 1.5 et 1.6) et le calcium (figure 29 et tableau 12) et autour 125 mg_{H₂O}/g_{argile} pour le strontium (figure 30 et tableau 13) et le baryum (annexes 1.7 et 1.8). Le nombre de H₂O par O₂₀(OH)₄ obtenu dans ce travail pour les états mono- et bi- hydratés égal à 4,5 et 10 (magnésium et calcium) ou 5 et 12 (strontium et baryum). Les valeurs de l'expérience sont comprises entre 4 et 6 et pour les états mono-hydratés du calcium et du magnésium, et entre 8 et 10 pour leurs états bi-hydratés. Dans le cas du strontium et du baryum, ces valeurs sont comprises entre 4 et 8 pour l'état mono-hydraté et supérieures à 8 pour l'état bi-hydraté. Les distances basales calculées pour l'état sec sont proches des valeurs expérimentales (annexe 1, tableaux 14 à 17).

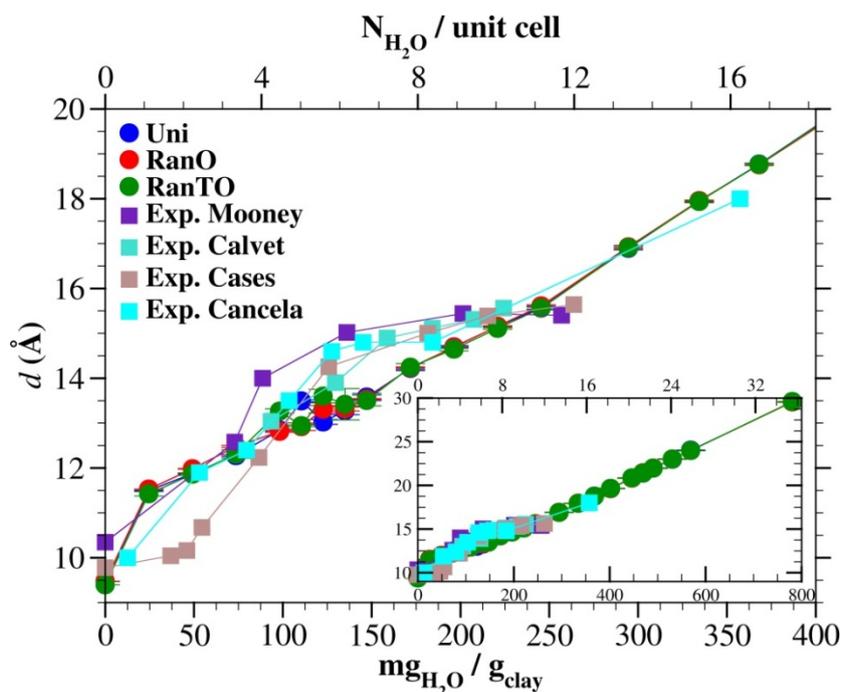


Figure 29 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ca^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Mooney *et al.* (1952), Calvet (1973a), Cases *et al.* (1997), et Cancela *et al.* (1997).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	$9,40 \pm 0,01$	9,82 ³⁴ 10,40 ³⁵ 9,98 ⁴ 9,93 ¹¹ 9,68 ¹² 9,80 ⁶	10,35 ²² 9,65 ³³ 9,55 ²¹ 10,00 ¹⁸
mono-hydraté	$12,94 \pm 0,01$	12,20 ³⁴ 13,30 ³⁵ 11,33 ⁴ 11,96 - 12,31 ¹¹ 11,86 ¹² 12,43 ⁶	12,57 ²² 11,90 - 12,40 ²⁴ 12,07 - 12,50 ³³ 11,65 - 12,85 ¹⁸
bi-hydraté	$15,56 \pm 0,02$	14,70 ³⁴ 14,30 ³⁵ 14,72 ¹¹ 13,99 ¹² 14,60 ⁶	15,40 ²² 14,80 ²⁴ 15,15 - 15,60 ³³ 15,00 ²³ 14,30 - 15,51 ¹⁸
tri-hydraté	$19,65 \pm 0,01$	16,80 ³⁴ 16,67 ¹² 16,51 ⁶	18,00 ³⁷ 18,50 ^{36,38}

Tableau 12 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire. ⁴(Chatterjee *et al.*, 2004) ; ⁶(Zheng et Zaoui, 2011) ; ¹¹(Berghout *et al.*, 2010) ; ¹²(Tao *et al.*, 2010) ; ¹⁸(Ferrage *et al.*, 2005) ; ²¹(Rutherford *et al.*, 1997) ; ²²(Mooney *et al.*, 1952) ; ²³(Cuadros, 1997) ; ²⁴(Cancela *et al.*, 1997) ; ³³(Cases *et al.*, 1997) ; ³⁴(Chavez-Paez *et al.*, 2001a) ; ³⁵(Greathouse et Storm, 2002) ; ³⁶(Posner et Quirk, 1964) ; ³⁷(Keren et Shainberg, 1975) ; ³⁸(Slade et Quirk, 1991).

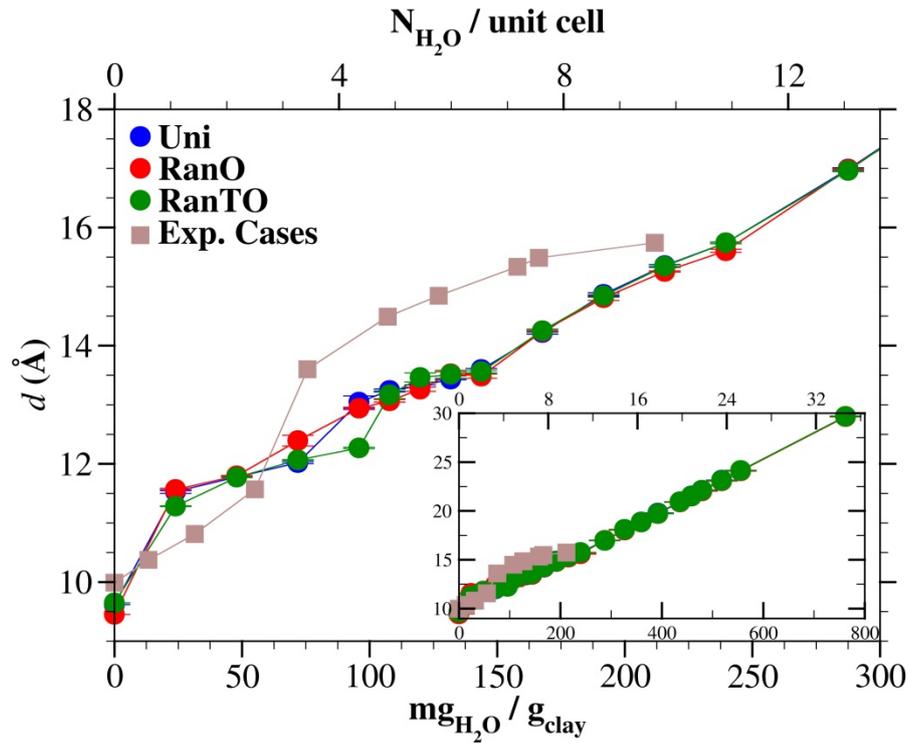


Figure 30 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Sr^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Cases *et al.* (1997).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	$9,65 \pm 0,01$	$10,11^4$ $9,93^{11}$	$10,00^{33}$ $9,80 - 10,00^{18}$
mono-hydraté	$13,46 \pm 0,08$	$12,00 - 12,50^{16}$ $10,63^4$ $12,07 - 12,44^{11}$	$12,10 - 12,25^{33}$ $11,90 - 12,70^{18}$
bi-hydraté	$16,80 \pm 0,01$	$14,92^{11}$	$14,86 - 15,76^{33}$ $14,90^{23}$ $15,10 - 15,73^{18}$
tétra-hydraté	$19,73 \pm 0,02$		

Tableau 13 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Sr^{2+} dans l'espace interfoliaire. ⁴(Chatterjee *et al.*, 2004) ; ¹¹(Berghout *et al.*, 2010) ; ¹⁶(Young *et Smith*, 2000) ; ¹⁸(Ferrage *et al.*, 2005) ; ²³(Cuadros, 1997) ; ³³(Cases *et al.*, 1997).

Nickel et uranyle

Les courbes de gonflement ont également été déterminées dans le cas des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} avec le modèle d'argile RanTO, et sont présentées à la figure 31. On peut observer sur les deux courbes de la figure 31 un plateau autour de $120 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ traduisant la formation de l'état mono-hydraté. Les distances basales correspondantes est de $13,19 \text{ \AA}$ pour le nickel. Cette valeur est supérieure à la valeur de $11,93 \text{ \AA}$ obtenue par Zheng et Zaoui (2011) qui ont utilisé des champs de forces différents pour l'argile et l'eau, et le nickel. Dans le cas de l'uranyle, la distance basale pour l'état mono-hydraté est $13,65 \text{ \AA}$. Zaidan *et al.* (2003) ont également déterminé la courbe de gonflement d'une montmorillonite saturée aux ions uranyle mais n'ont pas pu déduire de plateaux caractérisant de la formation d'états stables. Les données expérimentales de Tsunashima *et al.* (1981) indiquent une distance basale à l'état sec comprise entre $9,55$ et $9,7 \text{ \AA}$ ce qui inférieur à la valeur de $10,89 \text{ \AA}$ de ce travail.

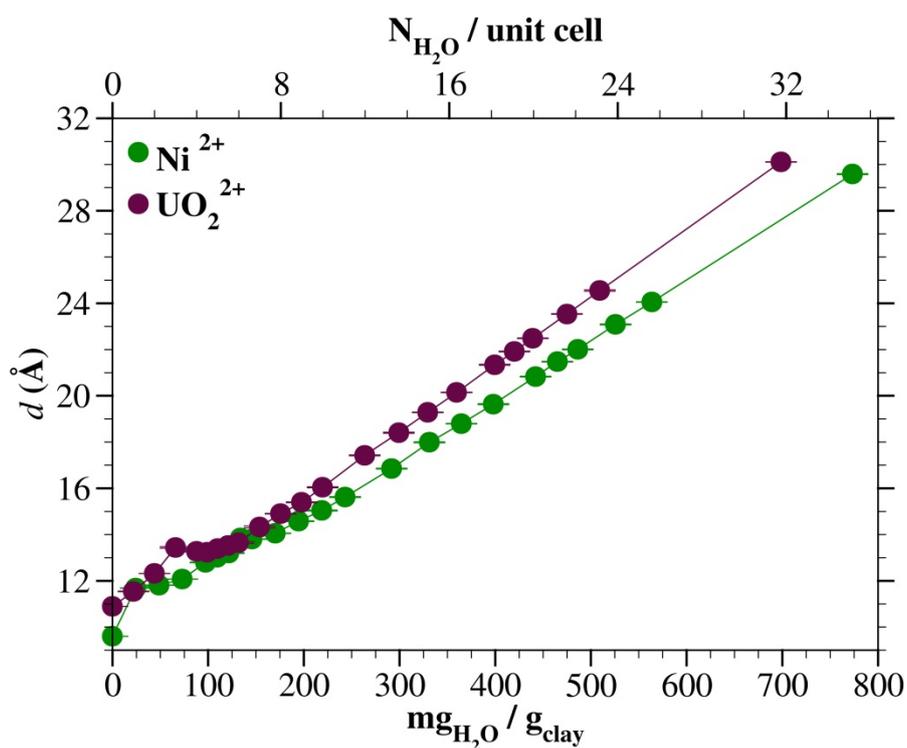


Figure 31 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant dans des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} .

Discussion

La distance basale est d'autant plus élevée que le nombre d'ions et molécules d'eau présents dans l'espace interfoliaire est important. Par ailleurs ce nombre dépend de la charge totale de l'argile et de la valeur de la charge tétraédrique (et/ou octaédrique) comme cela a été démontré par Sato *et al.* (Sato *et al.*, 1992a) et de la teneur en eau du milieu. Les résultats obtenus pour les tous ions étudiés dans ce travail montrent que la distance basale de la montmorillonite n'est pas affectée lorsqu'on change les positions des substitutions dans les feuillets octaédriques et tétraédriques, une des charges totale, tétraédrique, et octaédrique fixes, et a des teneurs en eau variées.

De manière générale, les valeurs des distances basales calculées dans ce travail sont assez proches des valeurs expérimentales, ce qui indique que les paramètres d'interaction et les champs de forces utilisés miment assez bien le mode d'interaction entre les particules d'argile, les ions et les molécules d'eau. Les résultats expérimentaux compilés dans ce travail ont été obtenus en utilisant des échantillons de montmorillonite de composition différente (voir annexe 2). Ceci entraîne des valeurs expérimentales légèrement dispersées en fonction de la source, ce qui ne permet donc pas d'évaluer efficacement la précision des résultats obtenus avec les modèles utilisés dans ce travail. Toutefois, il est clair que les modèles utilisés dans ce travail sont des représentations simplifiées et idéales des situations expérimentales. En effet, la composition atomique de l'argile utilisée dans ce travail considère une répartition égale de la charge totale entre les deux couches TOT, et pour une même couche TOT, des charges identiques dans les deux feuillets tétraédriques. Ces considérations entraînent que pour une teneur en eau donnée, il existe un état d'hydratation unique et homogène dans les espaces interfoliaires. Cependant, il est possible que l'argile présente un déficit de charge différent d'une couche TOT à l'autre (Lagaly *et al.*, 1976), entraînant ainsi la formation d'états d'hydratation hétérogènes dans les espaces interfoliaires d'une même argile. Les substitutions peuvent aussi être distribuées différemment au sein d'un même feuillet tétraédrique ou octaédrique (Lagaly *et al.*, 1976), et ceci implique la formation d'états d'hydratation mixtes au sein d'un même espace interfoliaire. La formation des états d'hydratation mixtes et hétérogènes est expliquée en détail dans la thèse de Ferrage (2004). Ces hétérogénéités structurales de l'argile sont à l'origine du fait que dans une pour une teneur en eau donnée, il existe non pas un état d'hydratation, mais en ensemble d'états hydratations d'abondance plus ou moins abondants les uns par rapport aux autres (Berend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Ferrage *et al.*, 2005). Sachant que tous ces aspects sont pris en compte dans les mesures expérimentales et pas dans les études théoriques de ce travail, ils peuvent donc être à l'origine des différences observées.

Les écarts observés entre les résultats de ce travail et les résultats expérimentaux proviennent aussi certainement du fait que pour chaque teneur en eau, les molécules d'eau s'adsorbent de manière exclusive dans les deux espaces interfoliaires des systèmes étudiés. Les observations expérimentales montrent que l'adsorption d'eau peut avoir lieu aussi bien aux surfaces externes et dans les pores des smectites que dans leurs espaces interfoliaires (par exemple (Berend *et al.*, 1995; Hendricks *et al.*, 1940; Keren et Shainberg, 1975)). Si elle a lieu dans les pores et/ou aux surfaces externes de l'argile, ceci affecte alors très peu, ou pas du tout la distance basale. C'est par surement ce qui explique l'allure des courbes expérimentales dans le cas du sodium au-delà de 250 mg_{H2O}/g_{argile} (figure 26), du potassium (figures 27), du rubidium (annexe 1.3), ou du césium (figures 28) au-delà de 100 mg_{H2O}/g_{argile}. Les expériences n'établissent pas clairement laquelle des étapes est prioritaire, entre l'adsorption aux surfaces externes et l'adsorption dans l'espace interfoliaire. Ainsi, les résultats de Mooney *et al.* (1952) entre 0 et 75 mg_{H2O}/g_{argile}, tout comme ceux de Berend *et al.* (Berend *et al.*, 1995) entre 0 et 25 mg_{H2O}/g_{argile}, indiquent que l'adsorption d'eau se déroule en premier lieu aux surfaces externes et/ou dans les pores confirmant ainsi l'hypothèse avancée par Nagelschmidt (1936) et Barshad (1995). D'autres résultats, notamment ceux de Calvet (1973a), Cancela *et al.* (1997) et Fu *et al.* (1990) indiquent que l'adsorption a initialement lieu dans l'espace interfoliaire, validant cette fois-là l'hypothèse avancée par Marshall (1937) et Mering (1946).

La comparaison des résultats de ce travail avec ceux des autres travaux théoriques fait également ressortir un bon accord général. Certains de ces travaux, ont utilisé non seulement des compositions chimiques distinctes, mais aussi des champs de forces différents de ceux de ce travail (voir annexe 2.2), ou alors des argiles hétéroioniques. En plus des champs de forces qui diffèrent entre les différents travaux théoriques, le nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire pour un état d'hydratation donné varie d'une source de données à l'autre. Par exemple, pour tous les états d'hydratation étudiés, Zheng et Zaoui (2011) ont utilisé un nombre de molécules d'eau inférieur à ce qui est utilisé dans ce travail. En conséquence, leurs distances basales sont toujours inférieures à celles de ce travail.

Conclusion

Les résultats présentés précédemment indiquent clairement que la distance basale n'est pas influencée par le changement des positions des substitutions isomorphiques. Ce constat est autant valable pour la série de cations monovalents que pour celle des cations divalents étudiés. La comparaison avec les résultats expérimentaux établit un bon accord général, ce qui prouve que les modèles utilisés dans ce travail sont appropriés pour mimer le comportement réel des systèmes

étudiés. En dehors de l'état mono-hydraté qui a pu être localisé par les plateaux des courbes présentées précédemment, il n'est pas possible de déceler la formation des états d'hydratation supérieurs. Les calculs d'énergies impliqués dans le processus d'hydratation, et dont les résultats sont présentés dans la suite, vont permettre d'identifier tous les états stables et métastables qui se forment lorsque la teneur en eau augmente dans l'espace interfoliaire. Ces énergies qui sont calculées en fonction du modèle de montmorillonite, vont aussi permettre d'évaluer l'influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets sur leurs valeurs.

4.1.2 Energie d'hydratation

Dans cette section, les énergies d'hydratations sont présentées et leurs valeurs sont comparées pour les trois modèles de montmorillonite utilisés dans ce travail. N'ayant pas trouvé de données expérimentales pour cette propriété, les résultats de ce travail seront comparés dans certains cas (lithium, sodium, césium) à d'autres résultats théoriques. Comme précédemment, les résultats sont aussi présentés dans le cas du nickel et de l'uranyle avec le modèle de montmorillonite appelé RanTO. Pour chacune de ces courbes, l'énergie d'hydratation du modèle SPC flexible de l'eau (utilisé dans ce travail) est indiquée par la ligne horizontale en traits interrompus, et permet de comparer la stabilité relative des différents états d'hydratation de l'argile par rapport à un système ne contenant que de l'eau.

Lithium et sodium

Les courbes d'hydratation du lithium (figure 32) et du sodium (figure 33) montrent que l'introduction d'eau dans l'espace interfoliaire de l'argile est un processus favorable au niveau énergétique pour les trois modèles d'argile utilisés, à l'exception des deux premiers points des courbes RanO et RanTO dans le cas du sodium dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'interaction de l'eau dans le « bulk ». Par ailleurs, on peut observer sur les figures 32 et 33 que l'énergie décroît rapidement pour former un minimum à environ $50 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$. Cette énergie croît par la suite et passe par un autre minimum moins bien défini que le premier, autour de $100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ pour le lithium et $120 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ pour le sodium. Ces minima correspondent à l'état mono-hydraté identifié par les plateaux observés précédemment pour des teneurs en eau identiques. Un deuxième minimum est également visible vers $240 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ dans le cas du sodium, ce qui indique certainement la présence de l'état bi-hydraté. Les figures 32 et 33 montrent également que la modification des substitutions dans les feuillets tétraédriques et octaédriques affecte la valeur de l'énergie d'hydratation. Les différences

observées entre les trois modèles ne permettent pas de dire lequel des 3 cas (Uni \rightarrow RanO ou RanO \rightarrow RanTO, ou Uni \rightarrow RanTO) affecte le plus l'énergie d'hydratation. Toutefois, il est clair sur les figures 32 et 33 que les différences entre les trois modèles varient en fonction de la teneur en eau.

Les courbes de Boek *et al.* (1995a) pour ces deux cations (Li^+ et Na^+) ont des allures semblables à celles de ce travail, mais avec des valeurs d'énergies différentes dans certains cas. Le minimum situé à environ $50 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ est également visible avec les résultats théoriques de Boek *et al.* (1995a) pour les deux cations, mais dans le cas du sodium, les valeurs de leurs énergies d'hydratation diffèrent significativement de celles de ce travail pour des teneurs en eau de valeur comprises entre 0 et $150 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$.

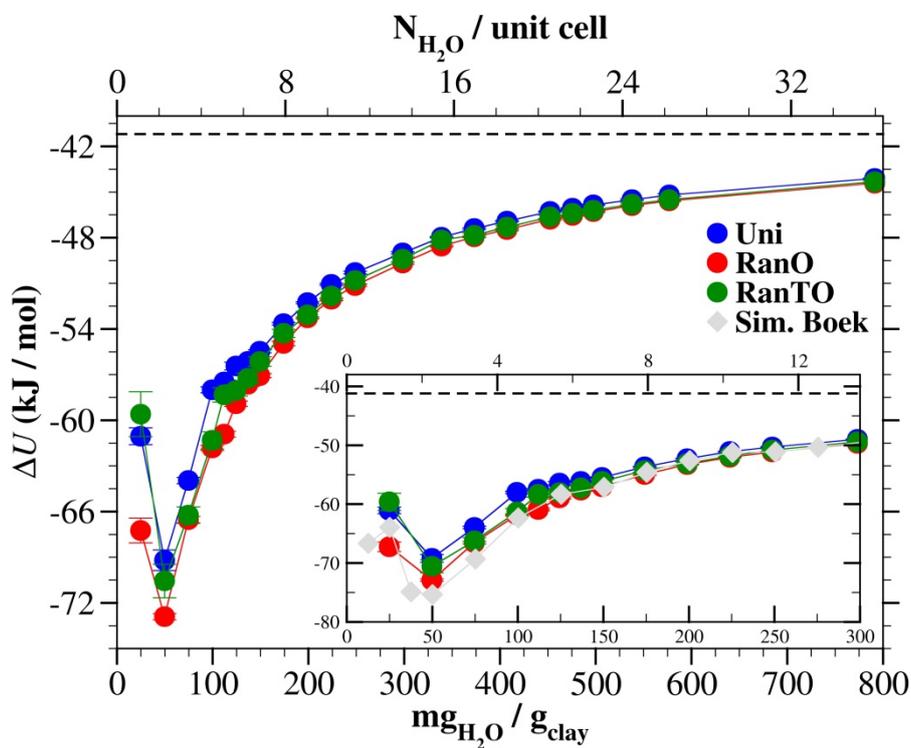


Figure 32 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Boek *et al.* (1995a).

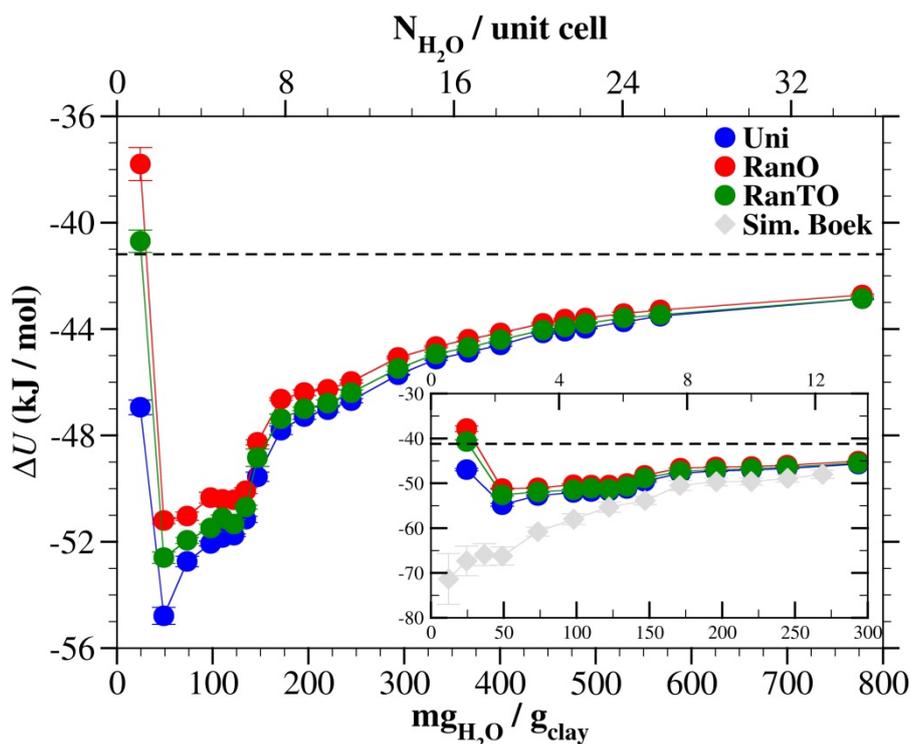


Figure 33 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Boek *et al.* (1995a).

Césium

Les énergies d'hydratation calculées dans ce travail sont présentées à la figure 34 avec deux courbes théoriques. Pour les trois modèles de montmorillonite étudiés dans ce travail, on observe deux minima à des teneurs en eau correspondant à $x = 4,5$ ($\sim 100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$) et $x = 10,0$ ($\sim 220 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$). Comme avec les autres cations, les énergies d'hydratation ont tendance à se rapprocher de la valeur de l'énergie d'interaction de l'eau dans le « bulk » lorsque la teneur en eau augmente. La comparaison entre les trois modèles de montmorillonite montre que le modèle Uni a des énergies d'hydratation inférieures par rapport aux deux autres modèles RanO et RanTO, dont les énergies sont très proches, mais légèrement inférieures avec le modèle RanO par rapport au modèle RanTO. Ces observations suggèrent que la variation des positions des substitutions octaédriques a un effet moindre sur l'énergie d'hydratation (Uni \rightarrow RanO) par rapport au changement des positions des substitutions dans les feuillets tétraédriques (RanO \rightarrow RanTO). La modification des positions de substitutions à la fois dans les feuillets octaédriques et tétraédriques affecte également l'énergie d'hydratation de façon notable (Uni \rightarrow RanTO). Dans les trois cas, les différences sont surtout observées à des teneurs en eau très faibles et diminuent à mesure que la teneur en eau augmente. Les teneurs en eau des états

mono-hydraté et bi-hydraté sont les mêmes pour les trois modèles. En plus de ces états d'hydratation, deux autres minima peuvent être observés pour des teneurs en eau correspondant à $x = 15,0$ (~350 mg_{H2O}/g_{clay}) et $x = 19,10$ (~420 mg_{H2O}/g_{clay}) sur la courbe du modèle RanTO indiquant états tri-hydraté et tétra-hydraté. Ces minima ne sont pas visibles sur les courbes des deux autres modèles de montmorillonite.

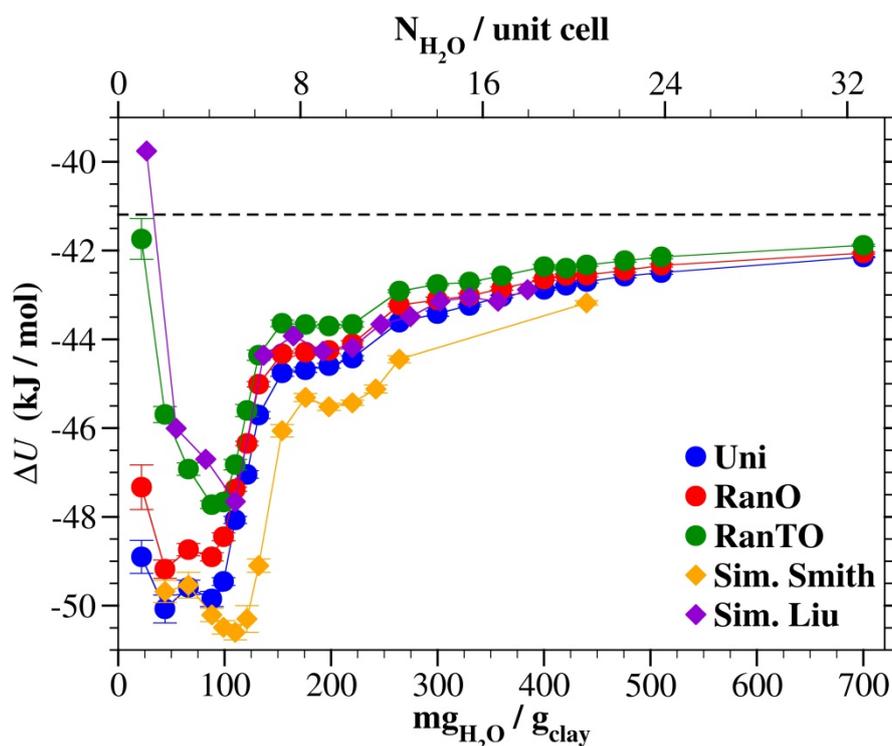


Figure 34 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Cs⁺. Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Smith (1998) et Liu *et al.* (2008).

Potassium et rubidium

Avec le potassium et le rubidium, on observe que l'influence de la modification des positions des substitutions dans les feuillets de l'argile est plus importante que dans le cas du lithium et du sodium. Les courbes d'énergie d'hydratation des figures 35 et 36 suggèrent également que l'énergie d'hydratation est plus sensible à la modification des positions des substitutions octaédriques (Uni → RanO) que celles des positions tétraédriques (RanO → RanTO), un constat qui est l'inverse de ce qu'on a pu noter avec le césium. La modification des positions de substitutions à la fois dans les feuillets octaédriques et tétraédriques (Uni → RanTO) montre une variation d'énergie plus importante que dans les deux cas évoqués ci-dessus. On note comme avec les cations précédemment évoqués

que les écarts d'énergie entre les trois modèles diminuent lorsque la teneur en eau augmente. Pour ces deux cations (K^+ et Rb^+), on observe deux minima d'énergie autour de $100 \text{ mg}_{H_2O}/g_{argile}$ (état monohydraté), et de $200 \text{ mg}_{H_2O}/g_{argile}$ (état bi-hydraté). Dans le cas du rubidium, il est même possible de déceler un troisième minimum avec deux des trois modèles étudiés (RanO et RanTO sur la figure 36), aux environs de $350 \text{ mg}_{H_2O}/g_{argile}$ (état tri-hydraté).

Les résultats théoriques de Boek *et al.* (1995b), dans le cas du potassium (figure 35), et ceux de Smith (1998) et Liu *et al.* (2008) dans le cas du césium (figure 36) sont en semblables à ceux de ce travail. Les différences observées avec les énergies de Boek *et al.* (1995b) et celles de ce travail sont plus grandes avec les ions K^+ contrairement aux ions Li^+ et Na^+ .

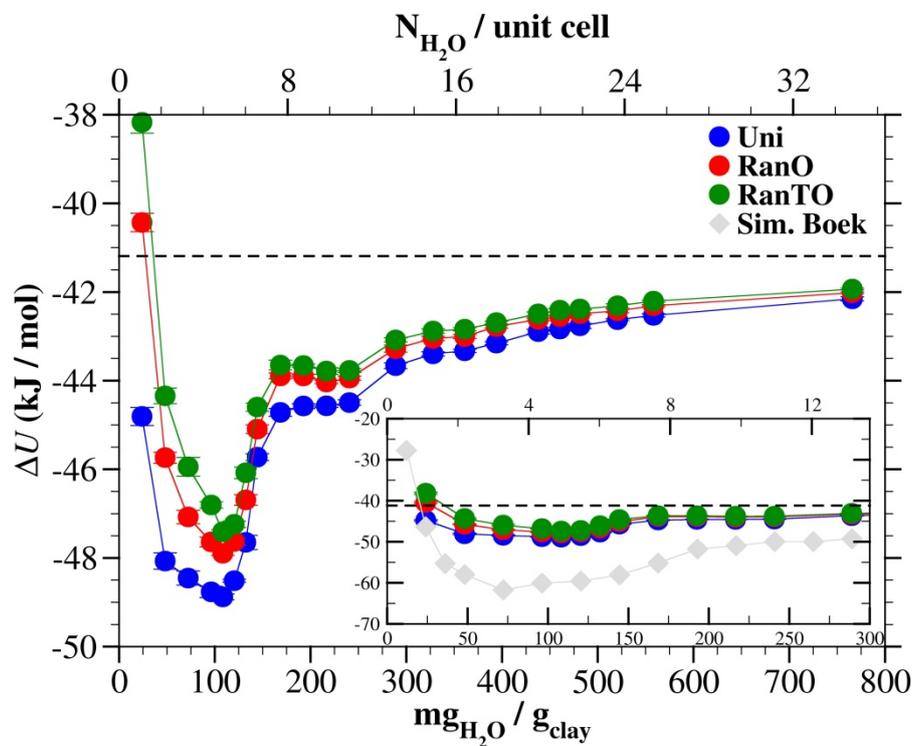


Figure 35 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats théoriques de Boek *et al.* (1995b).

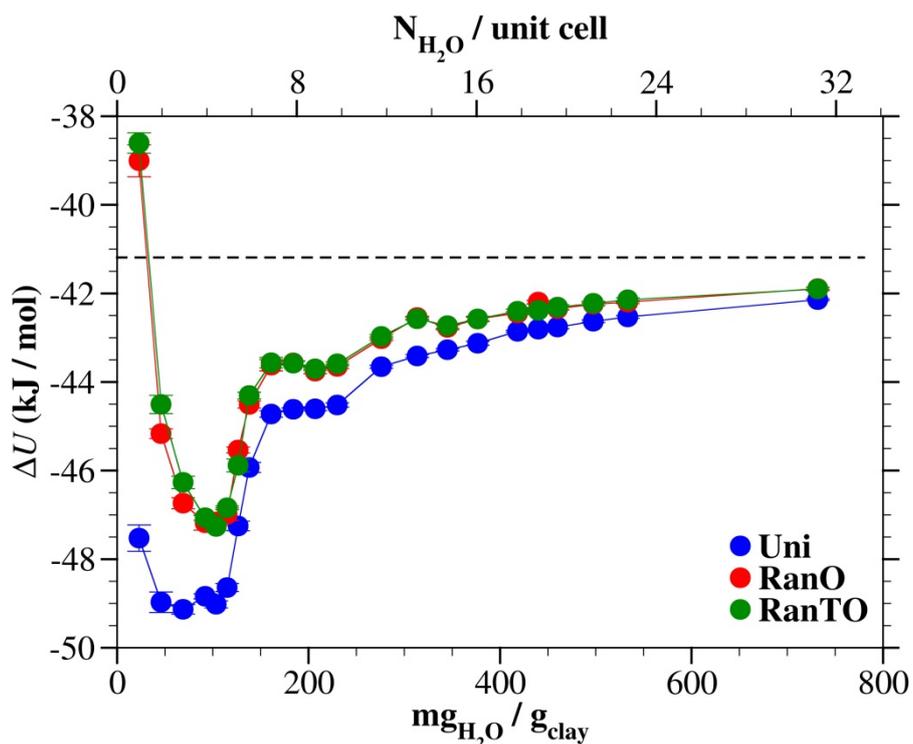


Figure 36 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb⁺.

Cations divalents

Toutes les courbes d'hydratation des cations divalents présentent un aspect similaire (figures 37 à 41). Le nombre réduit de cations dans l'espace interfoliaire (12 pour les cations divalents et 24 pour les cations monovalents) dans les systèmes étudiés, et l'affinité ionique élevée des cations divalents font que l'introduction d'eau dans l'espace interfoliaire est favorable pour toutes les teneurs en eau étudiées. Le minimum localisé autour de 50 mg_{H2O}/g_{argile} dans le cas du sodium et du lithium est également visible avec le calcium (figure 38), le strontium (figure 39) et du baryum (figure 40), mais pas avec le magnésium (figure 37), le nickel et l'uranyle (figure 41). En dehors de ce minimum, il n'est pas possible d'identifier d'autres états stables sur les courbes d'hydratation des cations divalents..

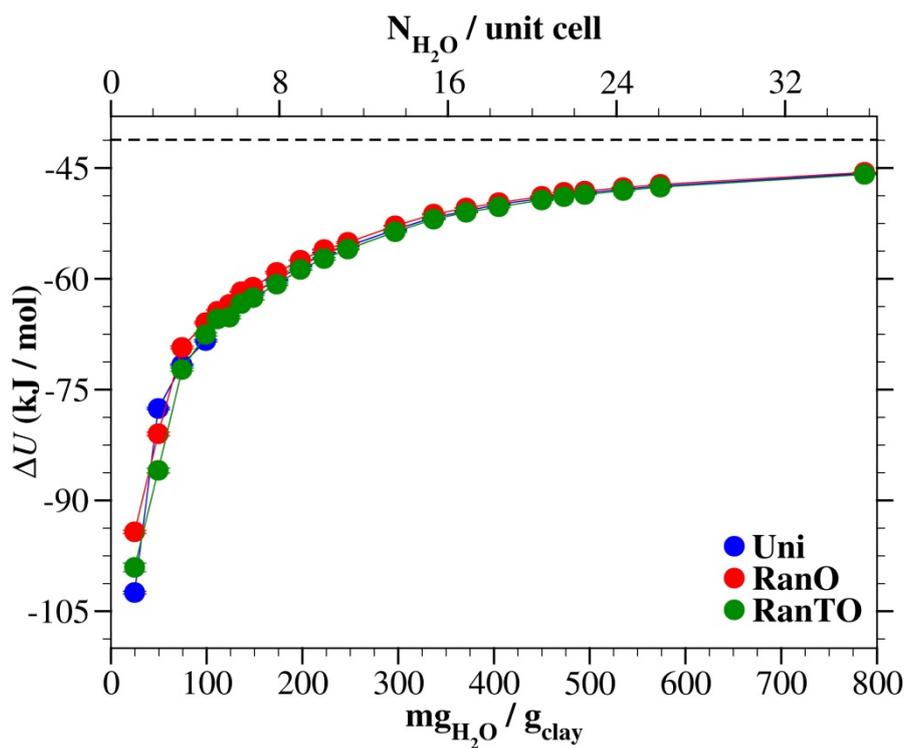


Figure 37 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Mg²⁺.

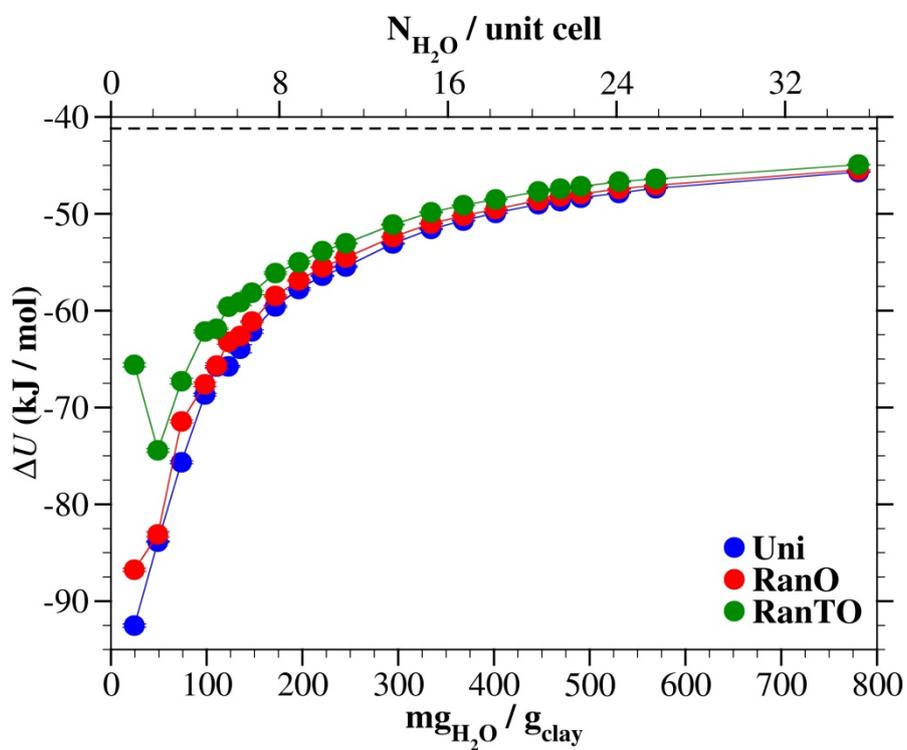


Figure 38 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ca²⁺.

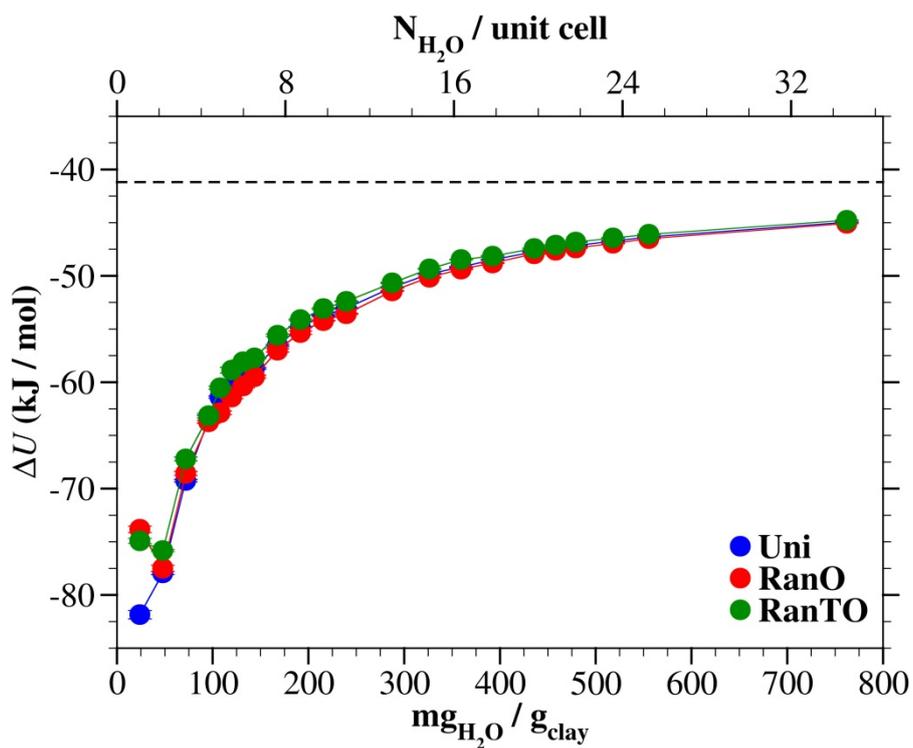


Figure 39 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Sr^{2+} .

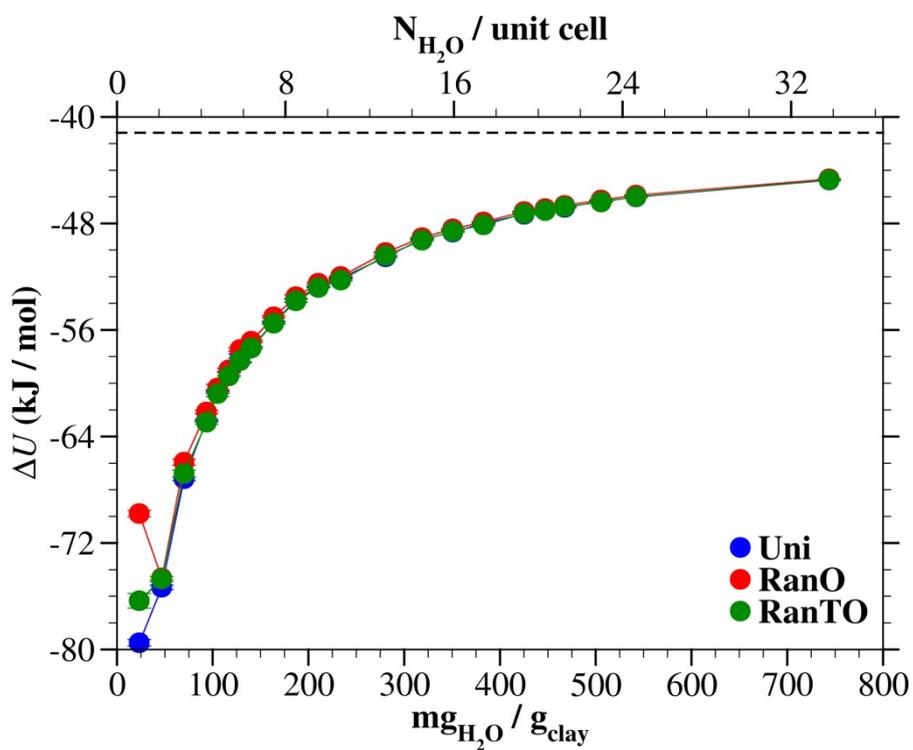


Figure 40 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ba^{2+} .

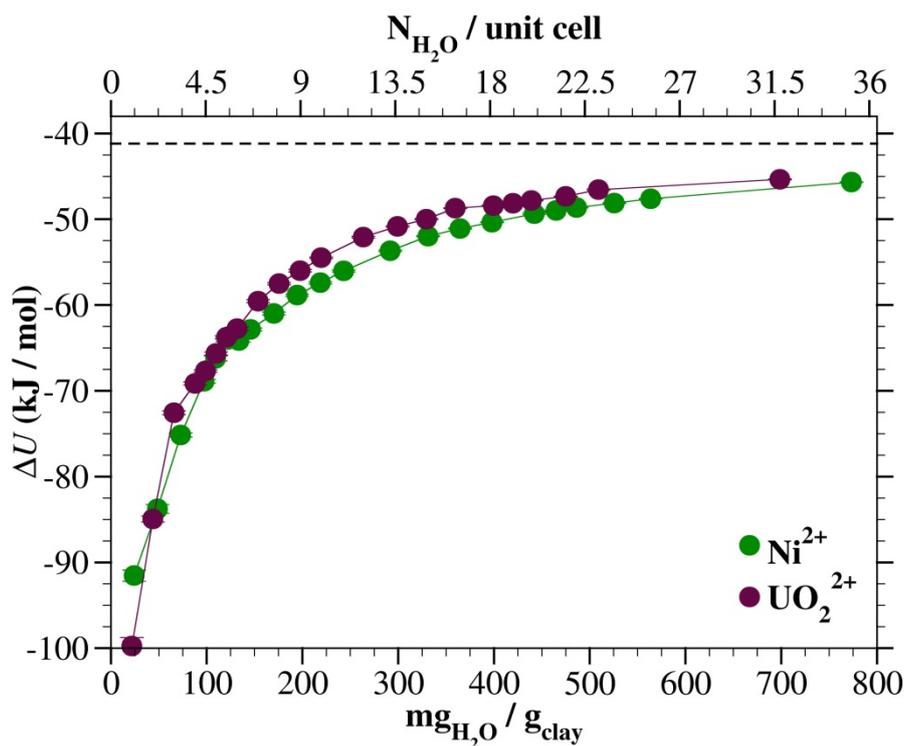


Figure 41 : Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ni²⁺ et UO₂²⁺.

Discussion

L'énergie d'hydratation, telle que définie dans ce travail, permet de déterminer l'affinité de l'espace interfoliaire pour l'eau (Kalinichev *et al.*, 2010). Les courbes précédentes permettent ainsi de déterminer si les molécules d'eau sont plus stables lorsqu'elles se trouvent dans l'espace interfoliaire, ou plutôt lorsqu'elles sont contenues dans un système rempli d'eau. En effet, le processus d'hydratation de l'espace interfoliaire a été décrit par Wang *et al.* (2001) comme comportant deux étapes principales : l'écartement des feuillets de la structure d'équilibre déshydratée pour créer l'espace pouvant accueillir des molécules d'eau, et la pénétration, puis l'organisation de ces molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. La dernière étape citée consiste notamment en la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, entre les molécules d'eau et les oxygènes de la surface de l'argile, et l'hydratation des cations interfoliaires par l'eau. Chacune de ces étapes apporte donc une contribution énergétique au processus d'hydratation. Dès lors, si l'énergie nécessaire pour écarter les feuillets est plus importante que l'énergie libérée par la formation des liaisons hydrogènes et l'hydratation des cations interfoliaires, le processus d'hydratation sera défavorisé (points au-dessus de la ligne horizontale), et témoigne de liaisons fortes entre les cations interfoliaires et les couches TOT. Pour les points au-dessus de la ligne horizontale, l'énergie nécessaire pour ouvrir les couches est plus importante que celle libérée par

l'hydratation des cations interfoliaires. Dans le cas contraire, le processus d'hydratation est favorisé, les cations interfoliaires ne sont pas fortement attachés aux couches TOT, et l'énergie nécessaire pour séparer ces couches est donc moins importante que celle libérée par l'hydratation des cations.

Au regard des courbes précédentes, on constate, pour tous les modèles de montmorillonite étudiés, que l'hydratation est favorable pour l'ensemble des systèmes étudiés. Toutefois, en comparant les valeurs des énergies d'hydratation, on remarque que le processus d'hydratation est plus favorable pour les cations divalents que pour les cations monovalents. En effet, l'énergie maximale libérée par le processus d'hydratation oscille entre 80 kJ/mol (baryum) et 105 kJ/mol (magnésium), contrairement aux cations monovalents dont les valeurs oscillent entre 50 kJ/mol (césium) et 72 kJ/mol (lithium). De manière générale, le processus d'hydratation est donc directement relié à l'affinité ionique du cation

Les courbes présentées précédemment permettent également d'observer que la corrélation entre l'arrangement des substitutions isomorphiques et l'énergie d'hydratation varie en fonction de la nature du cation interfoliaire et de la teneur en eau de l'argile. Cette corrélation est quasiment invisible dans le cas des cations divalents, et visible dans des cations monovalents. Par ailleurs, dans le cas des cations monovalents, on remarque également que l'influence de l'arrangement des substitutions isomorphiques dans les feuillets diminue lorsque l'affinité ionique (tableau 8) du cation augmente.

Cation	Etat déshydraté (x = 0 H ₂ O/maille élémentaire)			Etat le plus hydraté (x = 32 H ₂ O/ maille élémentaire)		
	Energie potentielle moyenne (10 ³ kJ/mol)					
	Uni	RanO	RanTO	Uni	RanO	RanTO
Li ⁺	-1313,350	-1313,024	-1313,178	-1358,285	-1358,273	-1358,325
Na ⁺	-1310,588	-1310,762	-1310,703	-1354,252	-1354,281	-1354,358
K ⁺	-1308,617	-1308,726	-1308,871	-1351,559	-1351,527	-1351,588
Rb ⁺	-1308,257	-1308,467	-1308,556	-1351,187	-1351,141	-1351,239
Cs ⁺	-1307,800	-1307,861	-1308,082	-1350,734	-1350,702	-1350,746
Mg ²⁺	-1321,237	-1321,365	-1321,152	-1367,827	-1367,814	-1367,895
Ca ²⁺	-1316,114	-1316,303	-1316,901	-1362,665	-1362,626	-1362,670
Sr ²⁺	-1314,592	-1315,626	-1314,822	-1360,397	-1361,535	-1360,436
Ca ²⁺	-1314,295	-1314,326	-1314,318	-1359,881	-1359,815	-1359,886

Tableau 14 : Energies potentielles moyennes des systèmes étudiés aux états déshydratés et les plus hydratés en fonction des positions des substitutions dans les feuillets octaédriques et tétraédriques.

Le calcul des énergies d'hydratation utilise l'état déshydraté de l'argile comme état de référence (voir équation (23)). Ces énergies incluent les contributions énergétiques des différentes paires d'interactions, à savoir argile-argile, argile-eau, argile-cation, cation-cation, cation-eau, eau-eau. Dès lors, il est clair que lorsque la teneur en eau est faible, les contributions énergétiques impliquant les molécules d'eau sont dominées par les contributions des autres interactions, tandis que lorsque la teneur en eau est élevée, les interactions impliquant les molécules d'eau deviennent dominantes. Pour chaque ion étudié, on peut comparer les énergies potentielles moyennes obtenues pour chacun des trois modèles de montmorillonite. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 14. Il est difficile d'y ressortir une tendance générale en ce qui concerne l'évolution de ces écarts en fonction de l'arrangement des substitutions dans les feuillets tétraédriques et octaédriques. Toutefois, il est clair que pour un même modèle d'argile, l'énergie potentielle augmente lorsque l'affinité ionique diminue, ce qui est logique puisque pour les cations de faible affinité ionique (K⁺, Rb⁺, Cs⁺), les interactions argile-cation sont dominantes. Pour un cation donné, les énergies des états déshydratés diffèrent en fonction du modèle d'argile. En effet, la modification des positions des substitutions dans les feuillets entraîne certainement une réorganisation des positions des cations dans la structure, ce qui est de nature à modifier l'énergie totale du système. De plus, au cours de l'hydratation, les positions des molécules

d'eau adsorbées dans l'espace interfoliaire dépendent de celles des cations déjà présents dans cet espace. Selon le modèle de montmorillonite, on s'attend donc à des configurations et des énergies potentielles différentes pour un état d'hydratation donné. Lorsque la teneur en eau de l'argile augmente, les configurations spécifiques des trois modèles sont alors masquées par la présence d'un nombre important de molécules d'eau, ce qui a pour conséquence de réduire les différences entre les énergies potentielles des trois modèles de montmorillonite comme on peut le voir dans le tableau 14 pour l'état le plus hydraté.

Liu *et al.* (2008) ont utilisé dans leurs travaux une montmorillonite césique de mêmes composition chimique et répartition de charges dans les feuillets que dans ce travail, de même que les champs de forces CLAYFF et SPC flexibles. Dès lors, les différences observées entre leurs résultats et ceux de ce travail indiquent que l'énergie d'hydratation peut être très sensible aux variations dans la structure de l'argile, notamment aux variations des positions occupées par les substitutions isomorphiques puisque ceci semble être la seule différence entre les modèles de ce travail et celui de Liu *et al.* (2008).

Conclusion

Les figures 37 à 46 montrent clairement que l'aspect de la courbe représentant la variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la teneur en eau de l'argile dépend du cation présent dans l'espace interfoliaire. Pour un même cation, l'aspect de cette courbe demeure le même pour les trois modèles d'argile étudiés. Néanmoins, on observe clairement qu'il existe des différences entre les énergies calculées avec les trois modèles, et ces différences sont plus ou moins discernables en fonction de la teneur en eau et de la nature du cation. Les courbes d'hydratations obtenues pour les différents cations étudiés dans ce travail montrent que le processus d'hydratation est plus favorable pour les cations divalents comparativement aux cations monovalents. Ce qui est normal au regard des affinités ioniques des différents cations étudiés. De même, pour les cations de même charge, on observe que le processus d'hydratation est d'autant plus favorable, que l'affinité ionique du cation est élevée. En plus de l'état mono-hydraté observé sur les courbes de gonflement, il a été possible d'identifier un minimum d'énergie sur les courbes d'hydratation des cations monovalents, correspondant à l'état bi-hydraté. Dans le cas du rubidium, l'état tri-hydraté a aussi pu être identifié avec le modèle RanTO. En raison de leur forte affinité pour l'eau, les courbes d'hydratation obtenues dans le cas des cations divalents ne permettent pas d'observer des états d'hydratation stables.

Il s'avère donc indispensable de procéder à des analyses énergétiques plus approfondies portant sur le calcul des énergies d'immersion et des chaleurs isostériques d'adsorption, pour recueillir des informations supplémentaires permettant d'identifier tous les états stables et métastables susceptibles de se former dans la l'intervalle des teneurs en eau étudiées dans ce travail.

4.1.3 Energie d'immersion

Les énergies d'immersion et chaleurs isostériques d'adsorption sont présentées pour les différents systèmes étudiés. Les résultats obtenus avec le modèle de montmorillonite appelé RanTO sont également présentés dans le cas des ions nickel et uranyle.

Lithium et sodium

Les courbes d'immersion calculées dans le cas du lithium (figure 42) montrent que ce processus est énergétiquement favorable lorsque la teneur en eau augmente. Sur ces courbes, on peut observer des minima d'énergie vers $100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ (mono-hydraté), entre 250 et $300 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ (bi-hydraté), vers $400 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ (tri-hydraté) et vers $500 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ (tétra-hydraté). La barrière d'énergie séparant l'état mono-hydraté de l'état bi-hydraté est d'environ $20 \text{ J/g}_{\text{argile}}$. En revanche, il n'existe quasiment pas de barrière d'énergie séparant les états bi-, tri-, et tétra- hydratés. Les résultats expérimentaux présentés à la figure 42 montrent un bon accord avec les valeurs calculées dans ce travail. Par ailleurs, Ceux de Zhang *et al.* (1989) et de Berend *et al.* (1995) semblent notamment indiquer la formation de état stable autour de $100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ tel qu'observé dans ce travail.

Pour ce qui est du sodium, les courbes d'immersion (figure 48) du sodium permettent d'observer des minima d'énergie autour de $140 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$, $250 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$, $400 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$, et $500 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$, correspondant respectivement aux états mono-hydraté, bi-hydraté, tri-hydraté, et tétra-hydraté. Contrairement au lithium, ces minima sont mieux définis dans le cas du sodium. La barrière d'énergie séparant l'état mono-hydraté de l'état bi-hydraté est comme dans le cas du lithium, proche de $20 \text{ J/g}_{\text{argile}}$. Les autres états d'hydratation sont eux aussi séparés par des barrières d'énergie bien plus faibles. Les différents états d'hydratation stables observés avec le sodium ont des énergies d'immersion similaires. Les courbes d'immersion du sodium de la figure 43 sont proches des courbes expérimentales pour des teneurs en élevées. Lorsque la teneur en eau est faible les résultats obtenus dans ce travail sont supérieurs aux valeurs expérimentales. Les résultats de ce travail sont également similaires à ceux de Young et Smith (2000), et de Holmboe et Bourg (2014). Il faut tout de même

préciser que ces deux auteurs ont utilisé des montmorillonites sans charge tétraédrique, et dans le deuxième cas, une montmorillonite de charge inférieure ($0,66 |e|$) à celle utilisée dans ce travail.

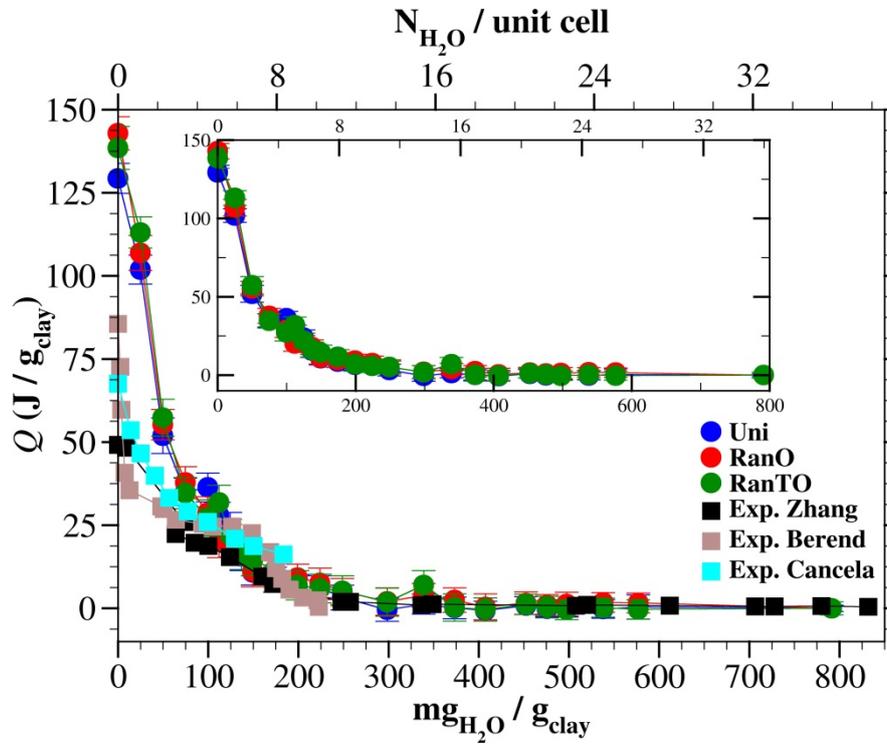


Figure 42 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux (Berend *et al.*, 1995; Cancela *et al.*, 1997; Zhang et Low, 1989).

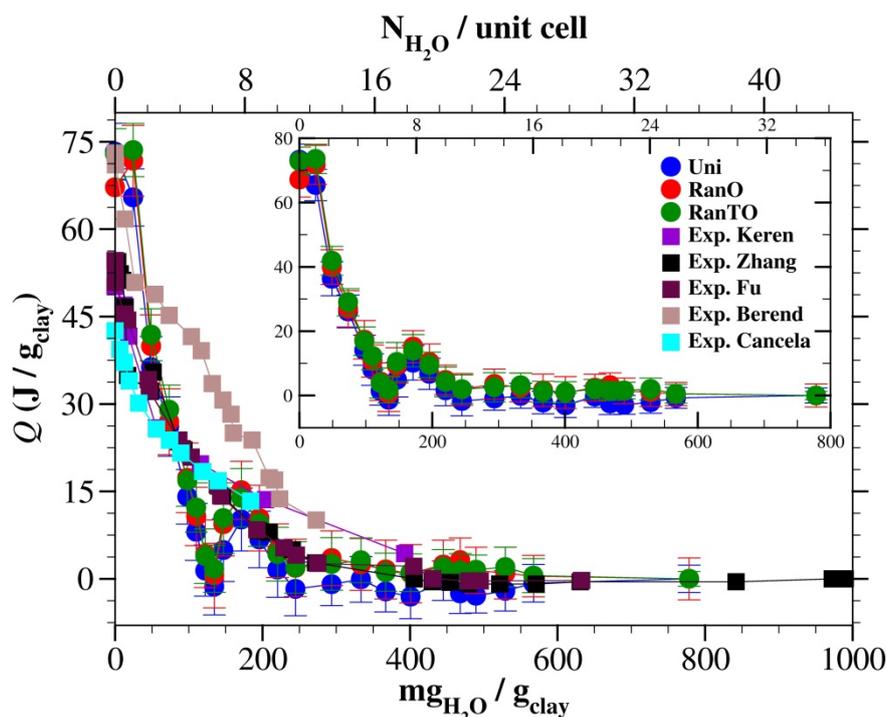


Figure 43 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux (Berend *et al.*, 1995; Cancela *et al.*, 1997; Fu *et al.*, 1990; Keren et Shainberg, 1975; Zhang and Low, 1989).

Potassium et rubidium et césium

Comme observé avec le sodium, les courbes d'immersion calculées dans le cas du potassium (figures 44), du rubidium (figures 45) et du césium (figure 46) permettent d'identifier les teneurs en eau correspondant à la formation des différents états stables. En outre, on peut remarquer que la barrière d'énergie séparant l'état mono-hydraté de l'état bi-hydraté est aussi de l'ordre de $20 \text{ J/g}_{\text{argile}}$. Toutefois, les états mono-hydratés des du potassium, du rubidium, et du césium ont des énergies d'immersion plus faibles que celle des autres états d'hydratation. Cette observation est différente avec le lithium et le sodium dont les états mono-hydratés présentent des énergies d'immersion plus élevées que les autres états d'hydratation stables. Ceci démontre que l'état mono-hydraté est plus stable dans les cas du potassium, du rubidium, et du césium comparativement au sodium et au lithium. On note également que les barrières d'énergie séparant l'état bi-hydraté de l'état tri-hydraté est plus élevée dans le cas du potassium, du rubidium et du césium, et s'affaiblit au-delà de l'état tri-hydraté.

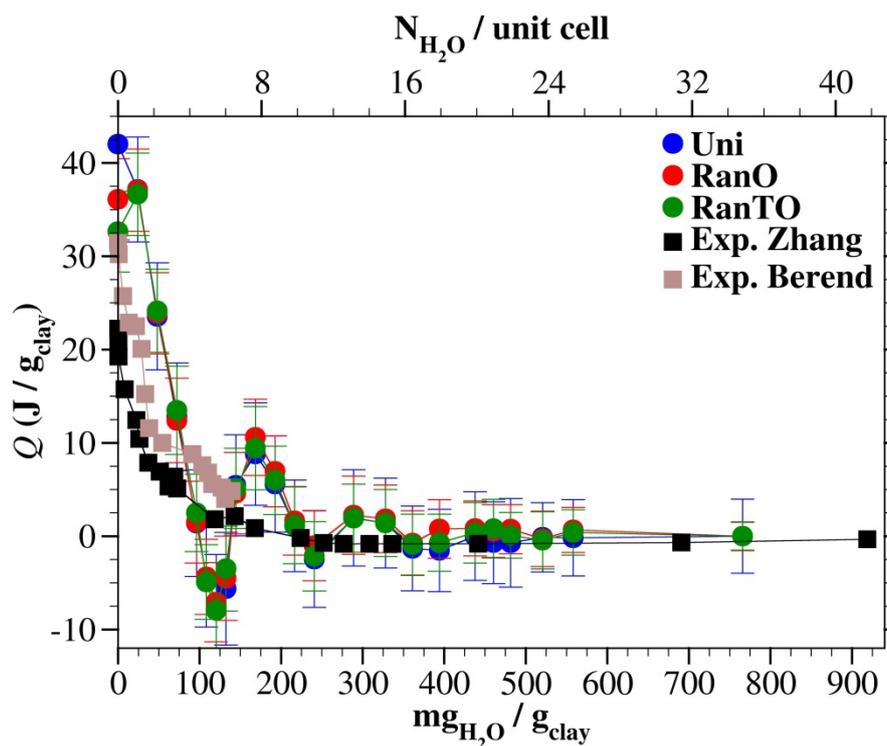


Figure 44 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux (Berend *et al.*, 1995; Zhang et Low, 1989).

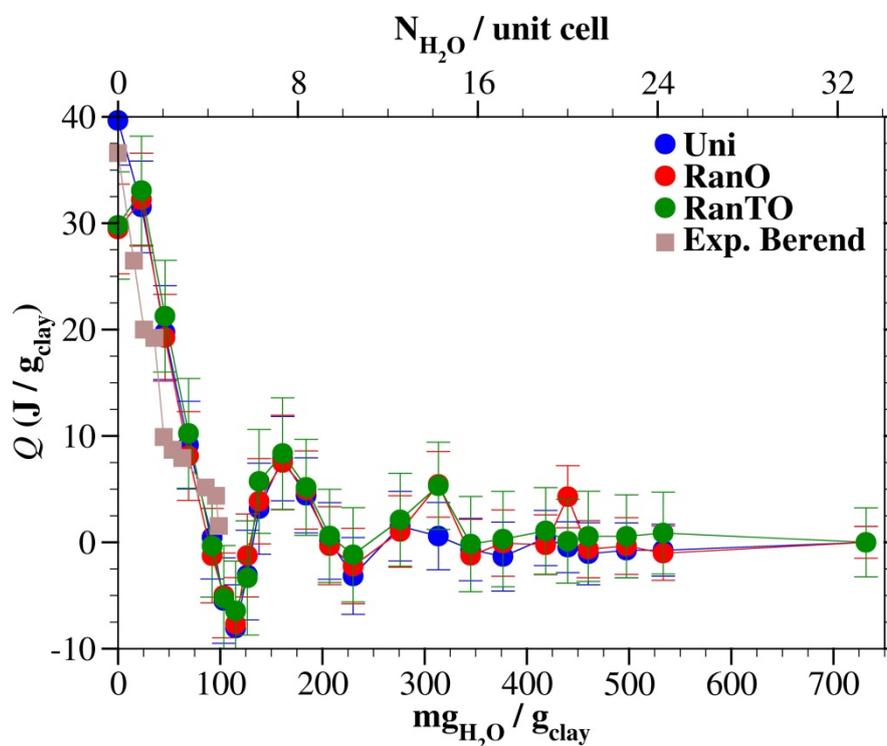


Figure 45 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux (Berend *et al.*, 1995).

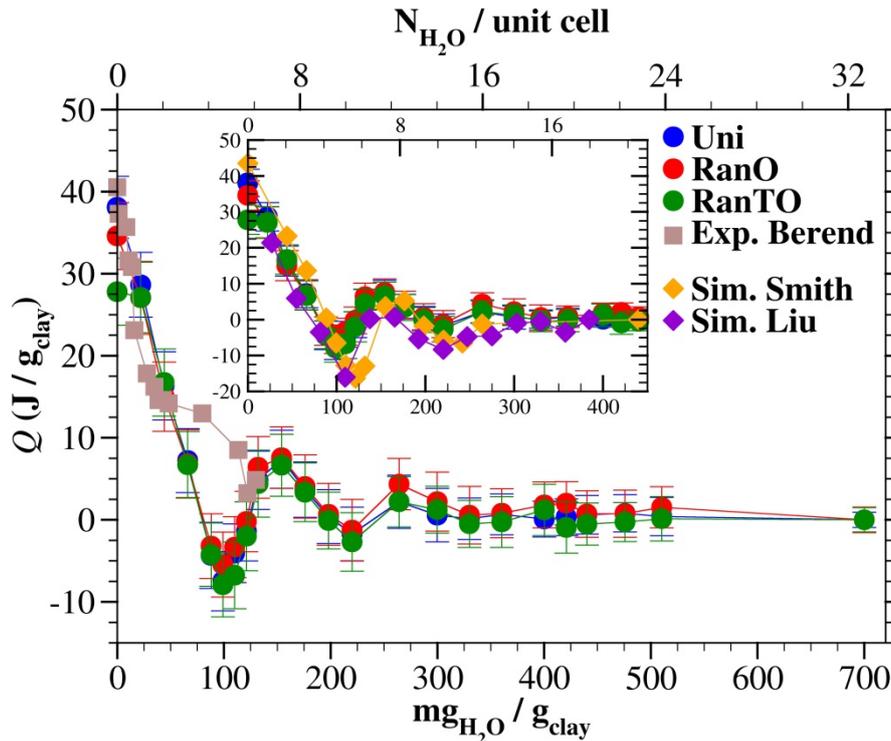


Figure 46 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Cs⁺. Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés à quelques résultats expérimentaux (Berend *et al.*, 1995).

Les énergies d'immersion expérimentales disponibles dans le cas du potassium et du rubidium sont voisines des valeurs obtenues dans ce travail. C'est aussi le cas des valeurs théoriques de Liu *et al.* (2008), de Smith (1998), et de Young et Smith (2000) dans le cas du césium. Pour ce qui est du potassium, les résultats de Zhang *et al.* (1989) révèlent la présence de l'état mono-hydraté autour de 100 mg_{H2O}/g_{argile} tel qu'observé dans ce travail. Les états mono-hydraté, bi-hydraté, tri-hydraté, et tétra-hydraté observés dans ce travail avec le potassium (figure 49) se forment respectivement pour des teneurs en eau d'environ 110 mg_{H2O}/g_{argile}, 240 mg_{H2O}/g_{argile}, 360 mg_{H2O}/g_{argile} et 460 mg_{H2O}/g_{argile}.

Pour ce qui est du rubidium, les teneurs en eau correspondantes se situent autour de 100 mg_{H2O}/g_{argile}, 230 mg_{H2O}/g_{argile}, 345 mg_{H2O}/g_{argile}, et 460 mg_{H2O}/g_{argile}. Avec le césium, ces valeurs sont sensiblement égales à 100 mg_{H2O}/g_{argile}, 220 mg_{H2O}/g_{argile}, 330 mg_{H2O}/g_{argile}, et 420 mg_{H2O}/g_{argile}.

Cations divalents

Contrairement aux cations monovalents, les minimas sont moins clairement définis et plus difficilement identifiables sur les courbes d'immersion des cations divalents. L'allure de ces courbes (figures 47 à 51) montre que l'immersion de la montmorillonite est énergétiquement de plus en plus

favorable lorsque la teneur en eau augmente. Dans le cas du magnésium et du calcium, on peut observer un minimum autour de 110 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$, traduisant la formation de l'état mono-hydraté. L'absence de barrière d'énergie entre cet état et l'état bi-hydraté localisé vers une teneur en eau d'environ 250 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ montre que l'état mono-hydraté est instable. L'énergie d'immersion de l'état tri-hydraté situé vers 400 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ diffère très peu de celle de l'état bi-hydraté (figures 47 et 48). Les énergies d'immersion calculées dans ce travail imitent bien les valeurs expérimentales disponibles dans le cas du magnésium et du calcium.

Dans les cas du strontium et du baryum, on peut également identifier l'état mono-hydraté à travers le minimum d'énergie qui se forme pour une teneur en eau proche de 120 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$. Dans le cas du baryum, l'état tri-hydraté est observé aux alentours de 400 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ dans ce travail, ce qui correspond aussi aux résultats de Cases *et al.* (1997) qui indiquent sa présence pour humidité relative supérieure ou égale à 70% (~180 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$). Les énergies d'immersion calculées dans le cas du strontium sont semblables aux valeurs déterminées par Youg et Smith (2000).

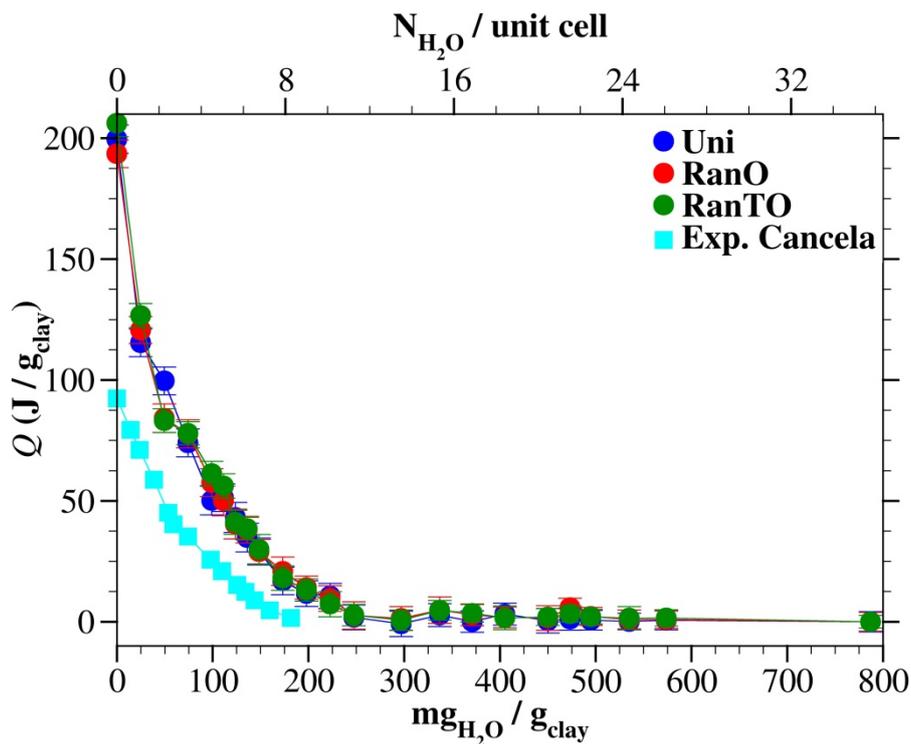


Figure 47 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Mg^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux (Cancela *et al.*, 1997).

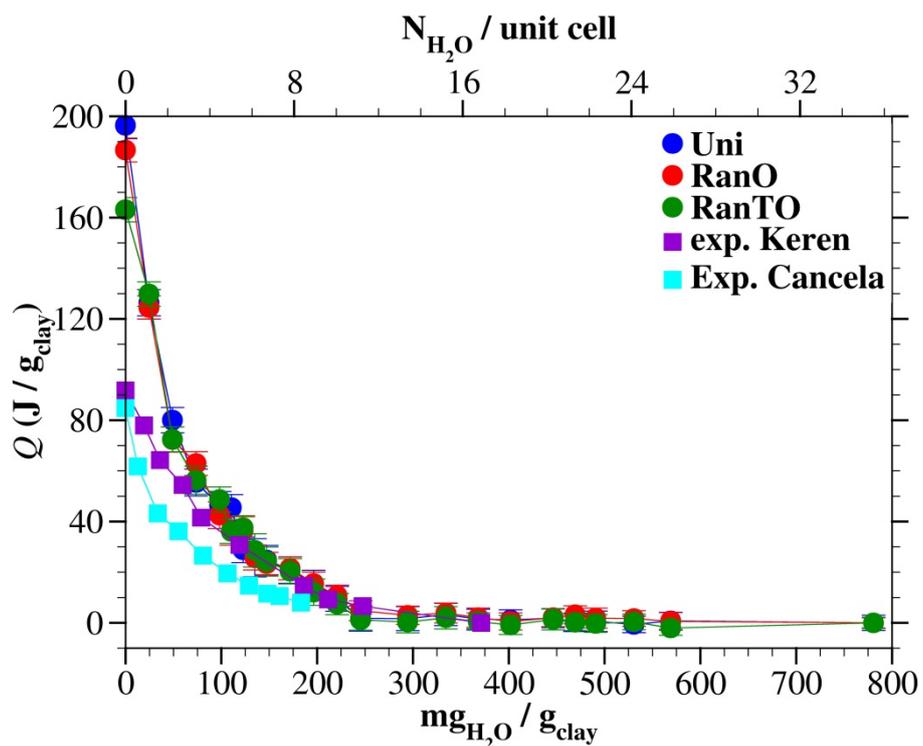


Figure 48 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ca^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux (Cancela *et al.*, 1997; Keren et Shainberg, 1975).

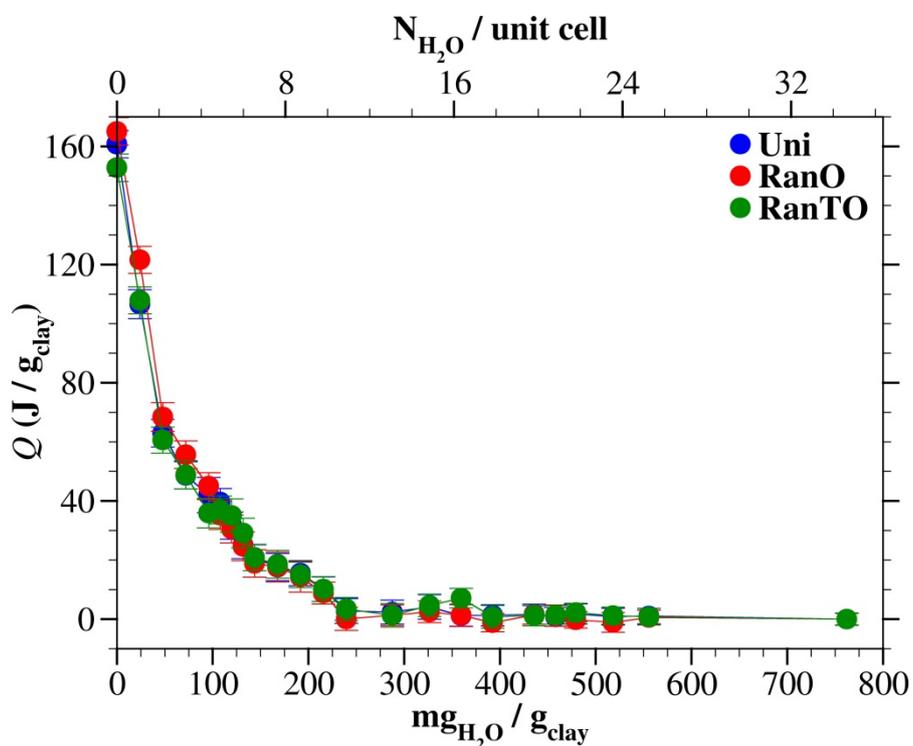


Figure 49 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Sr^{2+} .

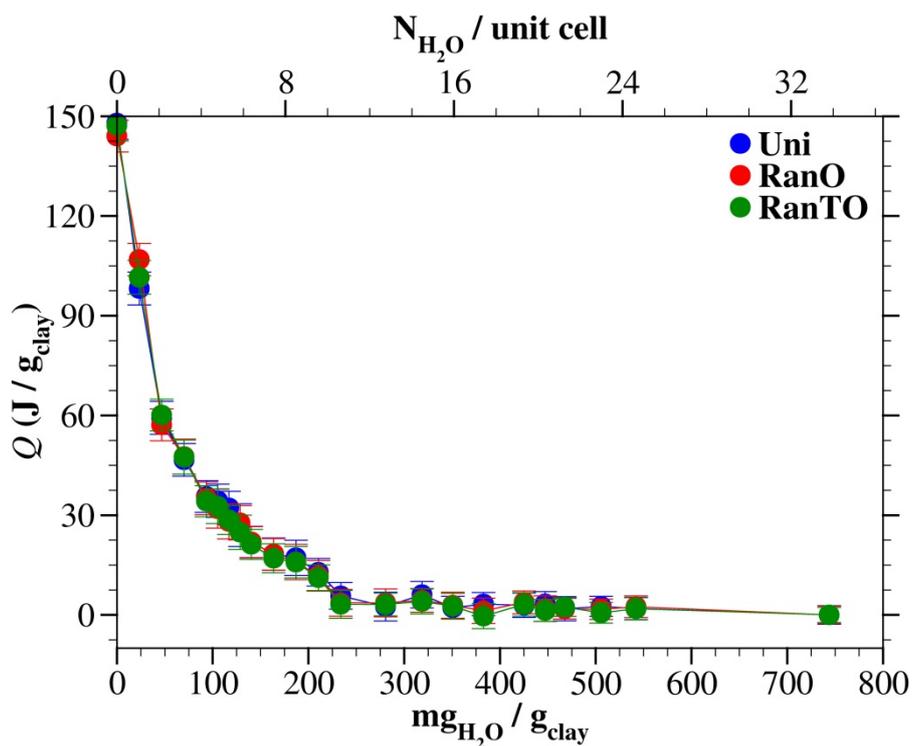


Figure 50 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ba²⁺.

A la figure 51, on observe des minima d'énergie vers 120 mg_{H2O}/g_{argile} (état mono-hydraté), vers 250 mg_{H2O}/g_{argile} (état bi-hydraté), et vers 400 mg_{H2O}/g_{argile} (état tri-hydraté) pour le nickel. Ces valeurs sont respectivement de 130 mg_{H2O}/g_{argile} (état mono-hydraté), vers 219 mg_{H2O}/g_{argile} (état bi-hydraté), et vers 420 mg_{H2O}/g_{argile} (état tri-hydraté) pour l'uranyle. Comme avec les autres cations divalents, d'autres minima ne sont pas visibles au-delà de l'état tri-hydraté. Puisque les résultats précédents étant en accord avec les observations expérimentales, on peut donc déduire que les résultats de ce travail prédisent également de façon acceptable les courbes d'immersion du nickel et de l'uranyle.

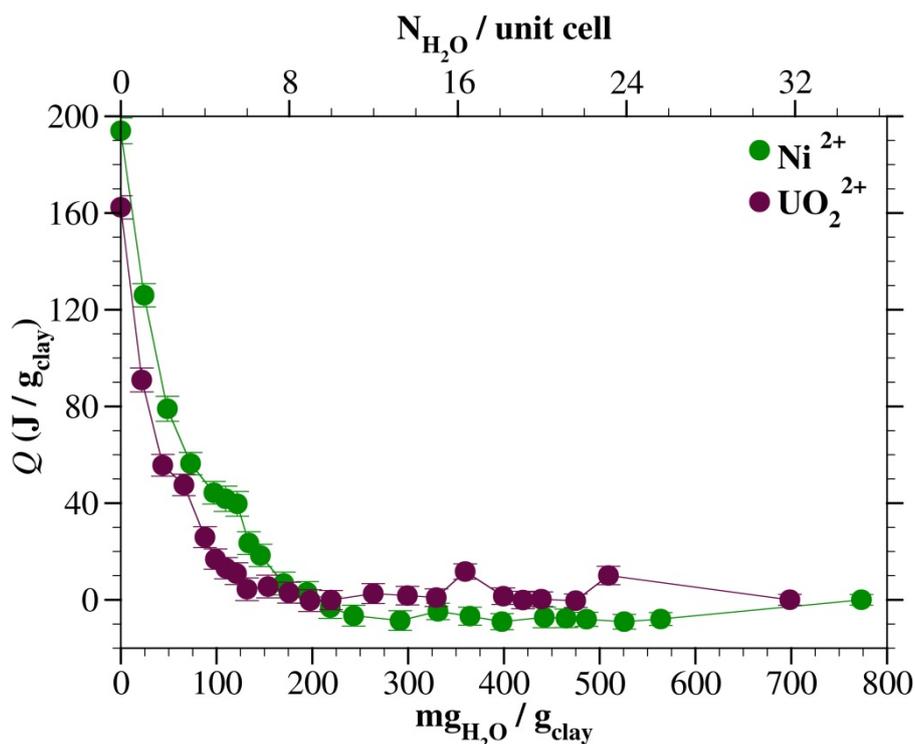


Figure 51 : Variation de l'énergie d'immersion en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} .

Discussion

Les courbes d'immersion calculées et présentées aux figures 47 à 56 ne montrent pas de différences significatives entre les trois modèles de montmorillonite utilisés dans ce travail. En effet, comme on a pu le voir avec les énergies d'hydratation ces différences sont visibles pour des teneurs en eau faibles, et s'amenuisent au fur et à mesure que la teneur en eau diminue. Comme cela a été expliqué précédemment, lorsque le nombre de molécules dans l'espace interfoliaire est faible, les contributions énergétiques cation-argile, et argile-argile sont dominantes, et ces dernières varient en fonction de l'arrangement des substitutions dans les feuillets tétraédriques et octaédriques.

De manière générale, les courbes d'immersion issues de ce travail sont semblables aux courbes expérimentales présentées. Contrairement aux courbes théoriques, et à l'exception du lithium et du potassium, les courbes expérimentales ne permettent pas d'identifier les états d'hydratation stables par le biais de la présence de minima d'énergie. Au cours des simulations, l'immersion progressive de la montmorillonite s'accompagne d'adsorption additionnelle de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, et d'une réorganisation de tous les atomes déjà présents dans cet espace. Pour une teneur en eau donnée, une configuration peut être donc apparaitre plus stable que les autres

d'autant que l'énergie du système sera directement affectée (plus ou moins fortement) par l'ajout ou le retrait de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Au cours des expériences, l'immersion de la montmorillonite peut induire l'adsorption additionnelle d'eau à la surface plutôt que dans l'espace interfoliaire, et la contribution énergétique correspondante est alors moins significative. C'est certainement la raison pour laquelle les énergies d'immersion expérimentales sont inférieures à celles de ce travail dans certains cas, et les minimas d'énergie ne sont pas bien distingués avec les courbes d'immersion expérimentales.

Comme dans le cas des courbes d'hydratation, l'allure des courbes d'immersion dépend de la nature du cation interfoliaire. Les observations faites font état de ce que le processus d'immersion est d'autant plus favorable que l'affinité ionique du cation est élevée (tableau 8). On note également que l'énergie libérée lors de l'immersion de la montmorillonite à l'état sec est plus élevée pour les cations divalents que pour les cations monovalents, et diminue avec l'affinité ionique du cation.

Conclusion

Les courbes d'immersion calculées sont fortement corrélées à la nature du cation interfoliaire, mais nettement moins, en ce qui concerne l'arrangement des substitutions dans les feuillets tétraédriques et octaédriques de la montmorillonite. Les données expérimentales disponibles montrent que les énergies d'immersion calculées dans ce travail sont proches des valeurs de l'expérience. Elles permettent également mais permettent de déduire les abondances relatives des différents états d'hydratation en accord avec l'expérience. Les minimas d'énergie sont plus difficiles à localiser lorsque l'affinité ionique du cation est élevée, et donc notamment dans le cas des ions divalents. Les courbes d'adsorption sont alors calculées afin de mieux identifier les différents états d'hydratation stables, et les teneurs en eau correspondantes.

4.1.3 Chaleur isostérique d'adsorption

Les courbes d'adsorption présentées aux figures 55 à 60 permettent de vérifier pour une teneur en eau donnée, si l'adsorption d'eau est favorable, en comparant la chaleur isostérique d'adsorption à l'enthalpie de vaporisation de l'eau indiquée par la ligne horizontale. En effet, Smith (1998) a expliqué que si la différence entre l'enthalpie de vaporisation de l'eau et la chaleur isostérique d'adsorption est positive, le processus d'hydratation (d'adsorption) est favorisé, et si cette différence est négative la déshydratation sera plus favorable. Une méthode alternative consiste à évaluer l'équilibre mécanique

des systèmes (Shroll et Smith, 1999a, 1999b; Whitley et Smith, 2004). Elle consiste à déterminer la pression de chaque état d'hydratation et à comparer sa valeur à la pression externe. Les points d'intersection entre la courbe de la variation de la pression et ligne horizontale (pression externe) lorsque la pression décroît, représentent alors les états d'hydratation stables.

Cations monovalents

Dans le cas des cations monovalents, les courbes d'adsorption montrent que l'état mono-hydraté a plus de chances de se former et est plus stable lorsque le sodium (figures 53), le potassium (figures 54), le rubidium (figures 55), ou le césium (figures 56) sont présents dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Ce constat est justifié par le nombre de point en dessous de la ligne horizontale situés autour de 100 mg_{H2O}/g_{argile}, et le minimum d'énergie atteint qui se situe autour 30 kJ/mol. Dans le cas du lithium, On retrouve un seul point de chaque courbe en dessous de la ligne horizontale et un minimum d'énergie d'environ 36 kJ/mol. Les états bi-, tri-, et tétra- hydratés se forment plus facilement avec le lithium qu'avec les autres cations monovalents. Ceci s'explique par les oscillations observées autour de la ligne horizontale, qui sont plus fortes avec les autres cations monovalents que dans le cas du lithium.

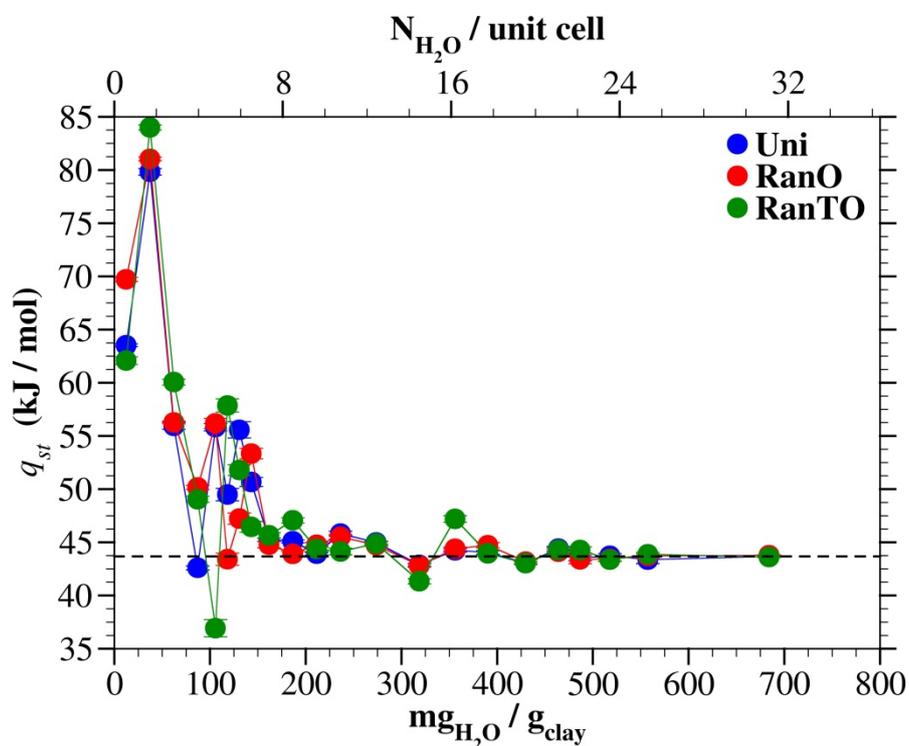


Figure 52 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li^+ .

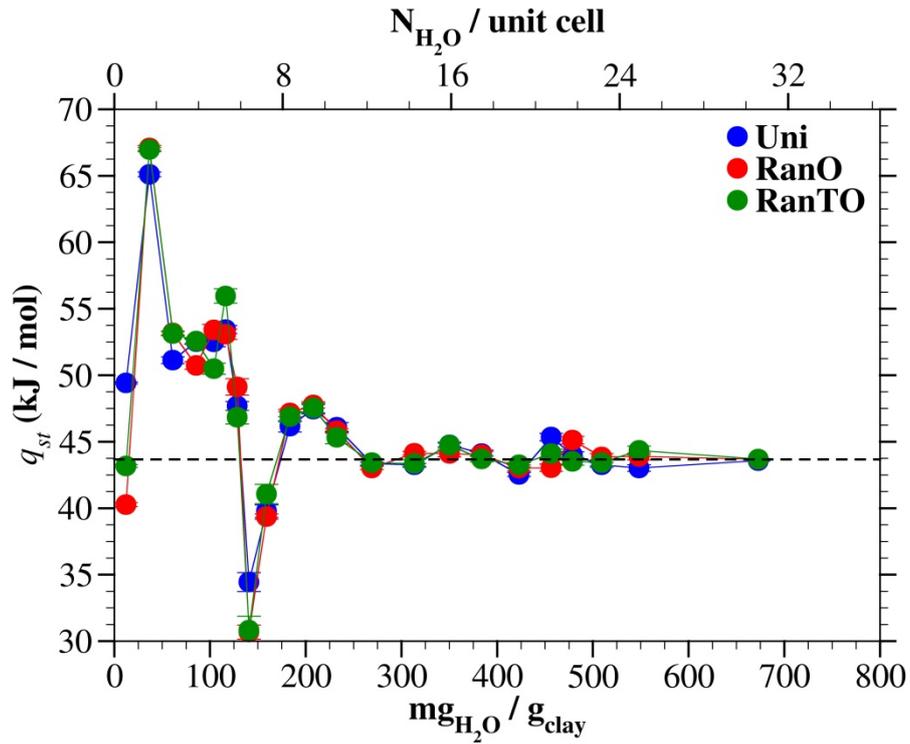


Figure 53 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Na^+ .

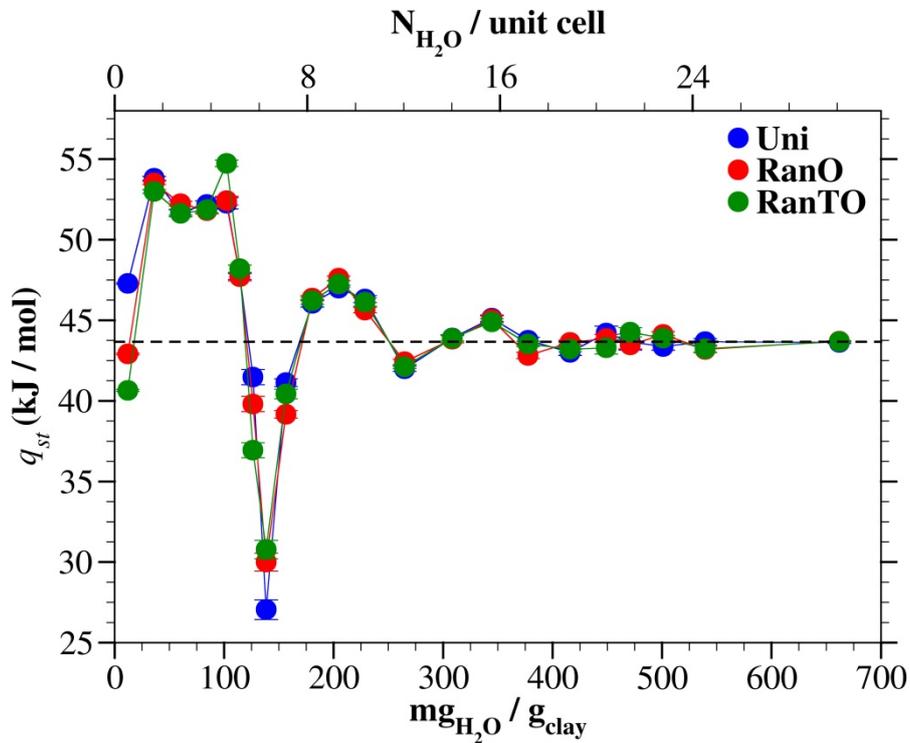


Figure 54 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions K^+ .

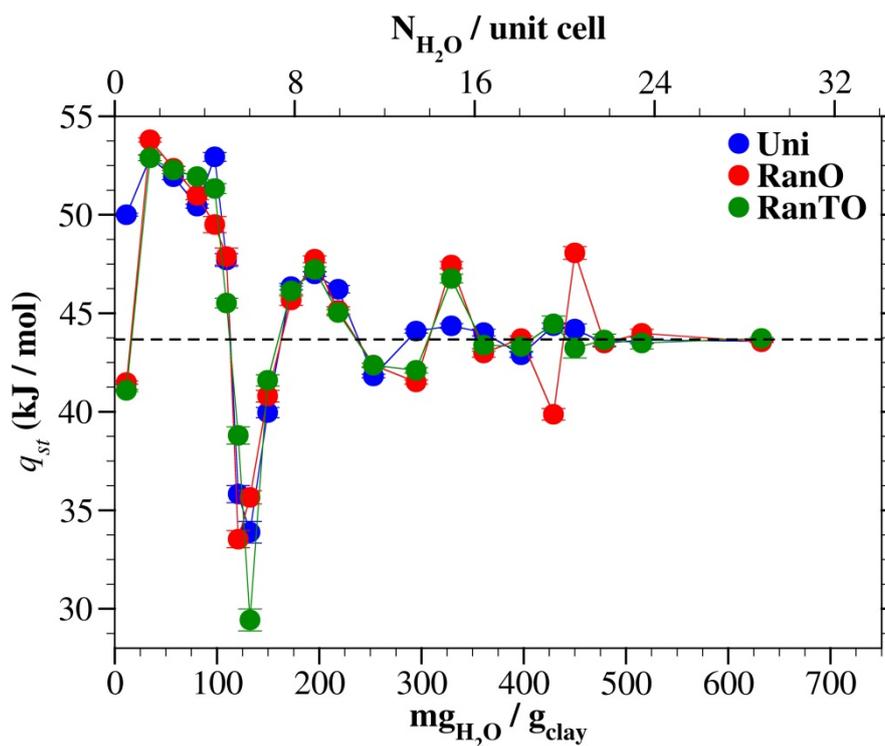


Figure 55 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb^+ .

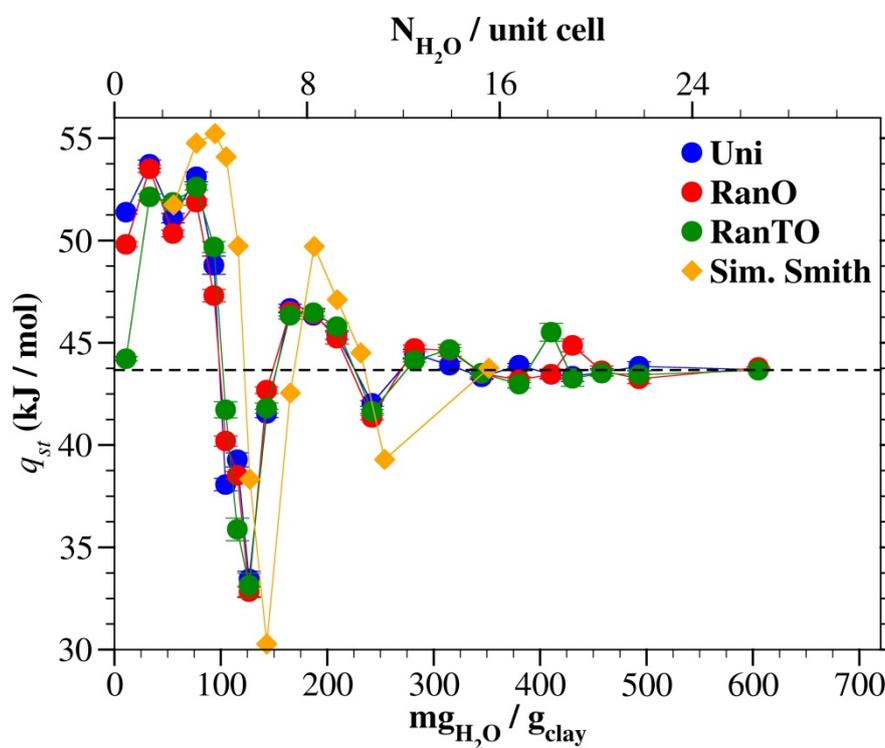


Figure 56 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Cs^+ . Les valeurs théoriques obtenues par Smith (Smith, 1998) sont également présentées.

Cations divalents

Pour les cations divalents, les courbes d'adsorption (figures 57 à 61) ont un comportement similaire à celles du lithium. En effet, tous les points des courbes calculées sont situés au-dessus de la ligne horizontale pour des teneurs en eau inférieures à 250 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$. Ceci montre que tous les systèmes avec les cations divalents préfèrent une teneur en eau correspondant au moins à l'état bi-hydraté. On observe néanmoins quelques points croisant la ligne horizontale autour de 100 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$ (figures 57, 58, 59). Ceci montre que l'état mono-hydraté se forme dans les cas du magnésium, du calcium, et du strontium, mais ce dernier disparaît aussitôt que le nombre de molécules d'eau du système augmente. Comme observé avec les autres propriétés thermodynamiques d'hydratation, les chaleurs d'adsorption obtenues avec les trois modèles de montmorillonite utilisés dans ce travail diffèrent les unes des autres pour des teneurs en eau faibles, et se rapprochent lorsque celles-ci augmentent.

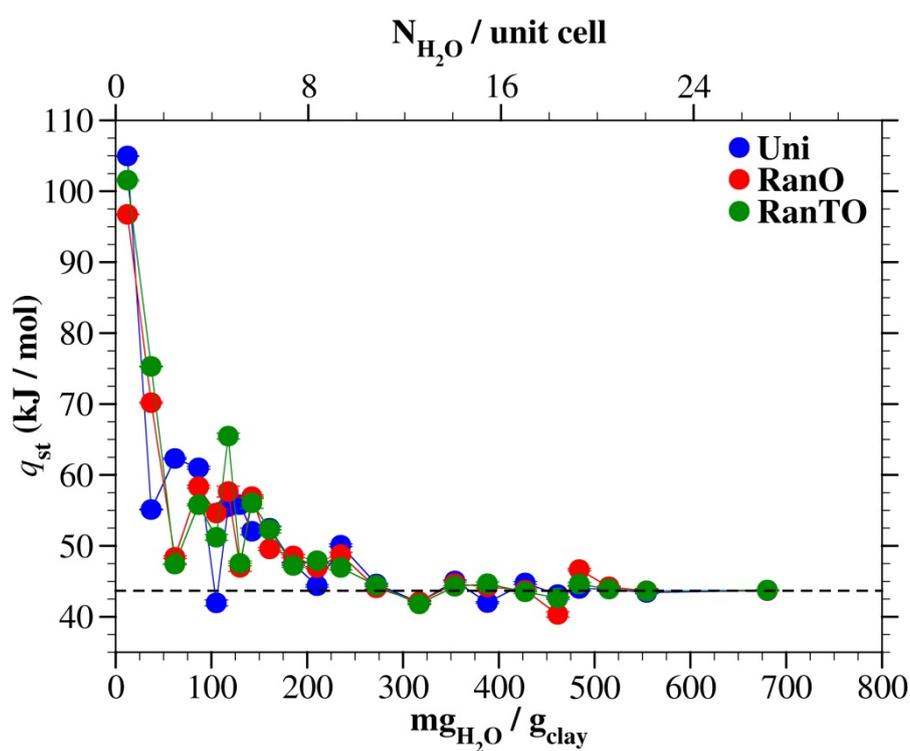


Figure 57 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Mg^{2+} .

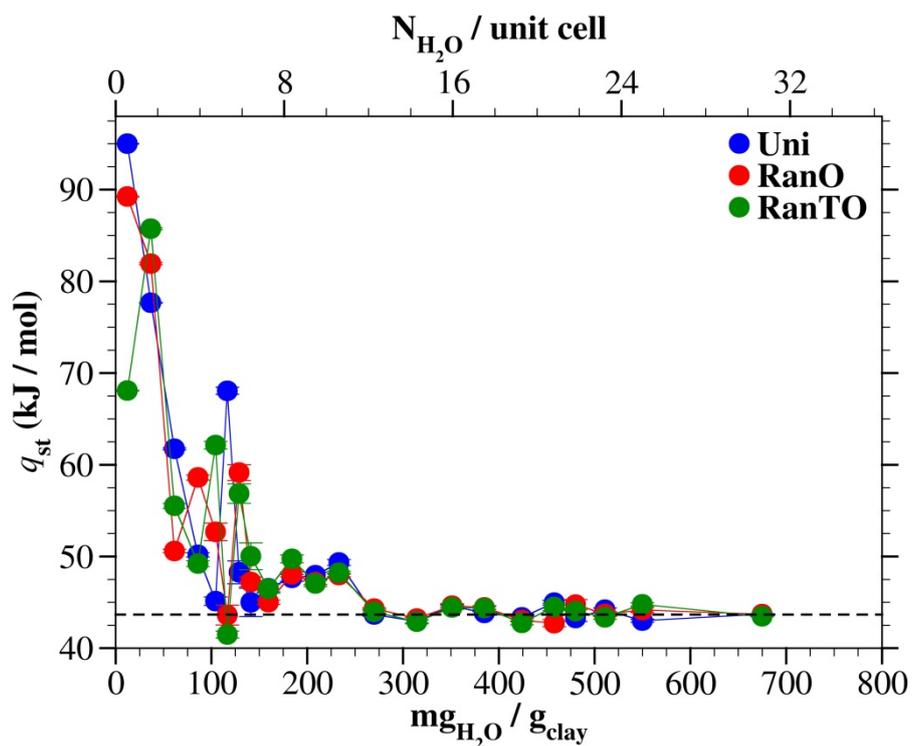


Figure 58 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ca^{2+} .

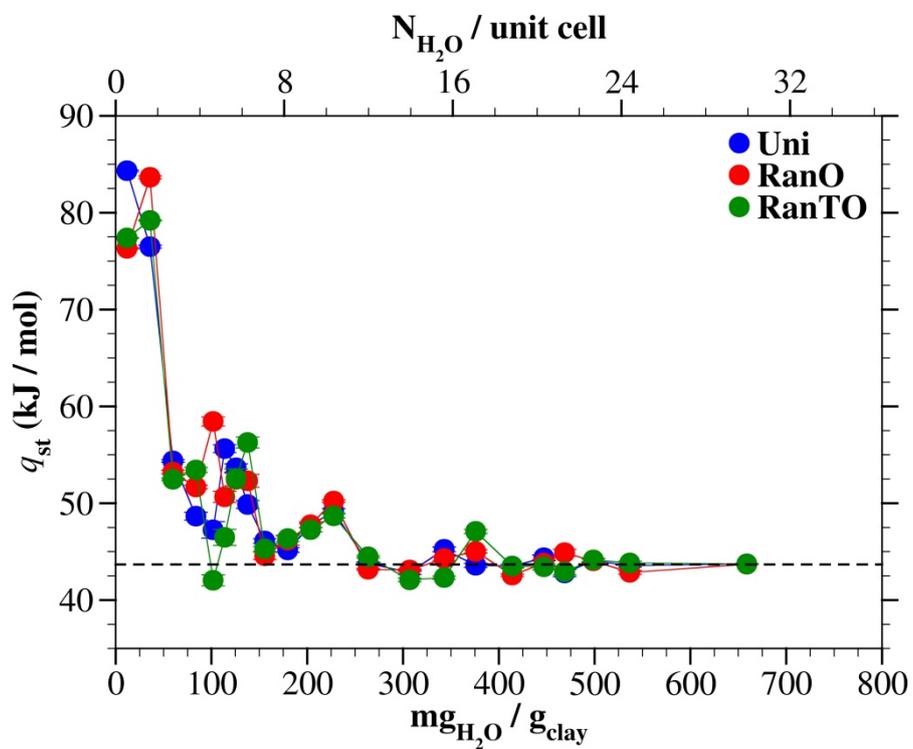


Figure 59 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Sr^{2+} .

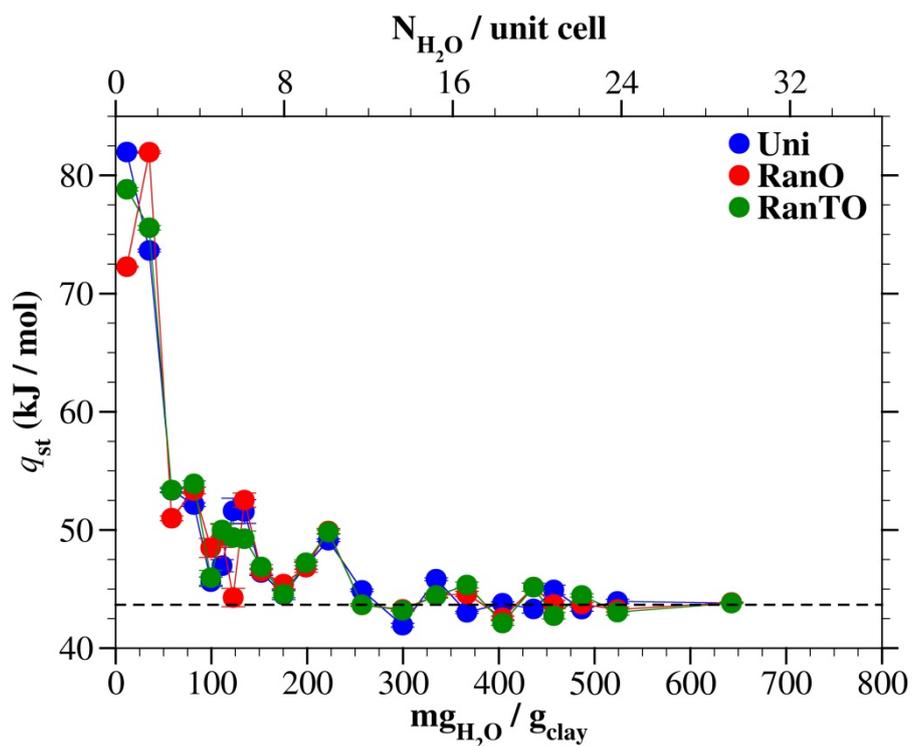


Figure 60 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ba^{2+} .

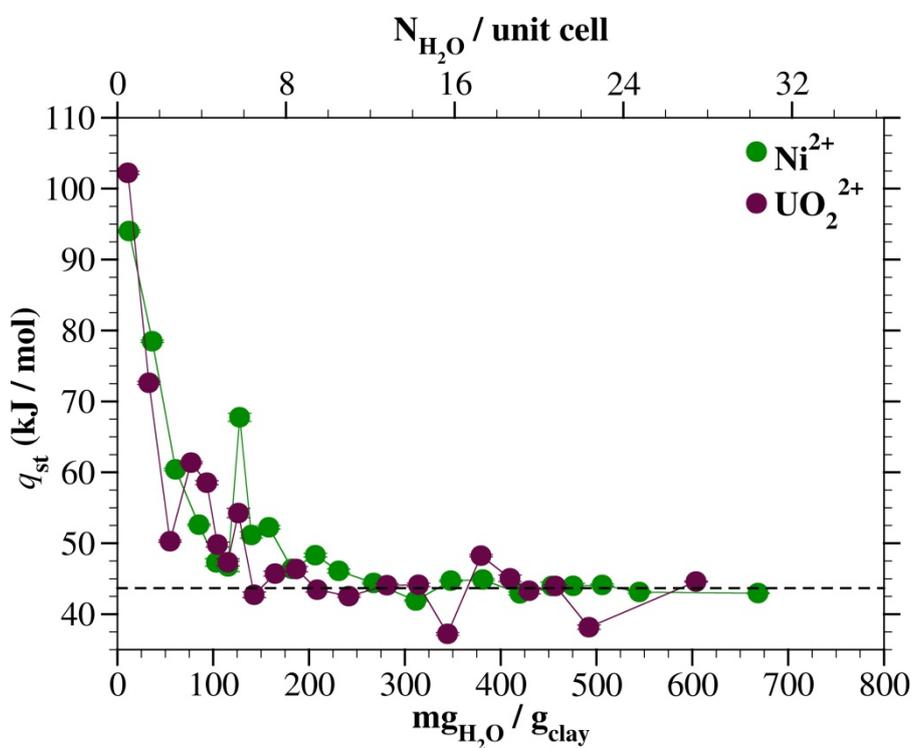


Figure 61 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour le cas des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} .

Discussion

Les courbes de gonflement, d'hydratation, et d'immersion calculées dans ce travail permettent de déterminer pour un ion donné, les différents états stables et métastables qui se forment en fonction de la teneur en eau. Ceci peut permet de déduire de manière générale l'état d'hydratation le plus stable pour un ion donné en considérant une large gamme de teneurs en eau. C'est en réalité le but visé dans cette partie du travail, puisque les états stables et métastables (et les teneurs en eau correspondantes) identifiés seront utilisés par la suite pour s'intéresser aux propriétés structurales et dynamiques. Les énergies d'immersion, tout comme celle d'hydratation résultats obtenus ne permettent donc pas de dire lequel des états mono-, bi-, tri-, ou tétra- hydratés est le plus stable pour une teneur en eau donnée.

Pour le faire, il faudrait alors utiliser une approche comme celle utilisée par Tambach *et al.* (2006). Cette approche consiste à fixer l'humidité relative à une valeur donnée, et à faire varier la distance basale, pour déterminer pour chacune de ses valeurs la pression de gonflement (suivant la normale à la surface de l'argile), et l'énergie libre par unité de surface correspondante. Sachant que pour un ion et un état d'hydratation donnés correspond une valeur de distance basale, le tracé de la pression (ou de l'énergie libre) en fonction de la distance basale permet alors de déterminer pour chaque humidité relative les états d'hydratation les plus stables. Tambach *et al.* (2006) ont donc pu démontrer que l'état mono-hydraté est le plus stable pour les montmorillonites lithiques, sodiques et potassiques des teneurs eau faibles, tandis que pour des teneurs en eau élevées, l'état bi-hydraté est plus prépondérant dans le cas du lithium et du sodium.

Les observations de Tambach *et al.* (2006) sont similaires à la réalité expérimentale. En effet, le calcul des abondances relatives des différents états d'hydratation pour chaque ion par la DRX révèle la coexistence des états mono-, bi-, et tri- hydratés pour une humidité relative donnée (Berend *et al.*, 1995; Ferrage *et al.*, 2005). Ces calculs montrent qu'en présence du lithium ou du sodium dans l'espace interfoliaire, l'état mono-hydraté est prépondérant pour des humidités relatives allant de 0% (0 mg_{H2O}/g_{argile}) à 70% (~175 mg_{H2O}/g_{argile}). Au-delà de 70% l'état bi-hydraté est le plus abondant, et l'état tri-hydraté, observé dans le cas du lithium, commence à apparaître vers une humidité relative de 80% (Berend *et al.*, 1995). Dans le cas du potassium, du rubidium, et césium, les résultats expérimentaux montrent que l'état mono-hydraté est le plus abondant pour toutes les valeurs d'humidité relatives étudiées (Berend *et al.*, 1995; Ferrage *et al.*, 2005). Pour ce qui est du potassium, l'état bi-hydraté apparaît à partir d'une humidité relative proche de 20% (~50 mg_{H2O}/g_{argile}).

Avec les cations divalents, Cases *et al.* (1997) et Ferrage *et al.* (2005) ont montré que l'état mono-hydraté n'existe que pour une humidité relative inférieure à 10% (~25 mg_{H2O}/g_{argile}) lorsqu'on a le

magnésium et 25% ($\sim 60 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$) lorsqu'on a le calcium dans l'espace interfoliaire. Au-delà de ces valeurs d'humidités relatives, l'état bi-hydraté devient le plus abondant. Dans le cas du strontium et du baryum, l'expérience indique la prépondérance de l'état mono-hydraté lorsque l'humidité relative est respectivement inférieure à 40% ($\sim 100 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$) et à 60% ($\sim 150 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argile}}$). Au-delà de ces teneur en eau, l'état bi-hydraté est le plus abondant, et l'état tri-hydraté apparaît dans le cas du baryum vers une humidité relative de 80%.

Les précédentes observations expérimentales (Berend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Ferrage *et al.*, 2005) et théoriques (Tambach *et al.*, 2006) constituent donc une formulation plus générale des résultats de ce travail, qui attribuent spécifiquement à chaque teneur en eau un seul état d'hydratation stable. Par ailleurs, les états d'hydratation stables identifiés dans ce travail sont obtenus pour les teneurs en eau correspondant à celles de leurs domaines de prépondérance observés dans les expériences. Il faut toutefois noter que dans certains cas les états tri- et tétra- hydratés identifiés dans ce travail, constituent des états d'hydratation métastables, pas observés dans les expériences.

Conclusion

Les courbes d'adsorption varient logiquement en fonction de la nature du cation interfoliaire. L'arrangement des substitutions n'influence les chaleurs d'adsorption que pour des teneurs en faible et des cations aux affinités ioniques élevées. Les états d'hydratation stables sont visibles sur les courbes d'adsorption des cations étudiés. Ils sont indiqués par les points d'intersection entre les différentes courbes et la ligne horizontale. La projection de ces points d'intersection sur l'axe des abscisses permet d'obtenir les teneurs en eau correspondantes qui sont en accord avec celles déterminées par les courbes les courbes de gonflement, d'hydratation et d'immersion. Les états d'hydratation stables sont mieux localisés avec les courbes d'adsorption pour les cations à affinité ionique très élevée. C'est le cas du lithium et des cations divalents. Les systèmes contenant le nombre de molécule d'eau correspondant aux teneurs en eau des différents états d'hydratation stables ainsi identifiés par les différentes propriétés d'hydratation sont utilisés dans les deuxième et troisième parties de ce chapitre pour étudier respectivement la structure et la dynamique des cations considérés dans ce travail.

4.2 Structure des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire

Dans cette section, la structure des ions et des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire est présentée à travers différentes propriétés : les distributions atomiques suivant l'axe normal et suivant le plan parallèle à la surface de l'argile, les fonctions de distribution radiale, ainsi que les nombres de coordination. A l'exception des contours atomiques (déterminées seulement pour l'état mono-hydraté), les propriétés présentées dans cette partie sont calculées pour les différents états d'hydratation stables identifiés dans la section 4.1 et regroupés dans le tableau 19. Hors mis le nickel et l'uranyle, les propriétés présentées dans cette partie ont été déterminées pour les trois modèles d'argile utilisés dans ce travail. Les résultats sont alors présentés pour ces trois modèles lorsque les différences entre eux sont observées, et pour un seul d'entre eux lorsque leurs résultats sont similaires.

Cation	Etat d'hydratation ($x = n_{\text{H}_2\text{O}}/O_{20}(\text{OH})_4$)			
	Mono-hydraté	Bi-hydraté	Tri-hydraté	Tétra-hydraté
Li ⁺	4,5	10,0	15,0	19,1
Na ⁺	5,5	10,0	16,4	20,0
K ⁺	5,0	10,0	15,0	19,1
Rb ⁺	5,0	10,0	15,0	20,0
Cs ⁺	4,5	10,0	15,0	20,0
Mg ²⁺	4,5	10,0	16,4	
Ca ²⁺	4,0	10,0	16,4	
Sr ²⁺	5,0	12,0		18,2
Ba ²⁺	5,0	12,0		18,2
Ni ²⁺	5,0	10,0	16,4	
UO ₂ ²⁺	6,0	10,0		19,1

Tableau 15 : Teneur en eau des différents états d'hydratation utilisés pour déterminer les propriétés structurales et dynamiques des différents cations dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Pour chacune des distributions atomiques présentées, des régions sont définies en fonction de la distribution des cations dans l'espace interfoliaire. Les travaux antérieurs (par exemple (Bostick *et al.*,

2002; Ebina *et al.*, 1999; Skipper *et al.*, 2006)) ont mis en évidence trois types de structures à la surface des minéraux :

- Les complexes à sphère interne (SI) dans lesquels les cations sont directement reliés aux oxygènes de la surface du minéral.
- Les complexes à sphère externe (SE) dans lesquels une couche d'eau sépare la surface de l'argile des cations.
- Les complexes hydratés où au moins deux couches de molécules d'eau séparent les cations de la surface de l'argile.

4.2.1 Distribution atomique suivant la normale à la surface

Les distributions atomiques ont été calculées séparément pour les deux espaces interfoliaires des montmorillonites étudiées. Dans certains cas, on a pu observer des distributions différentes entre les deux espaces interfoliaires. Les résultats présentés dans cette section sont les moyennes des distributions atomiques obtenues dans chacun des deux espaces interfoliaires des systèmes étudiés (voir par exemple voir annexe 3). En outre, les distributions des cations sont multipliées par 5 pour améliorer la visibilité des courbes obtenues. Dans les figures présentées, les deux surfaces de l'argile sont indiquées par les axes des ordonnées, qui correspondent aux positions moyennes des oxygènes (O_b et O_{bis}) de la surface de l'argile.

Cations monovalents

Lithium

La figure 62 montre que le lithium forme des complexes SI et SE pour toutes les teneurs en eau étudiées. On distingue clairement deux types de complexes à sphère interne respectivement dans les régions (a) et (b) pour les états mono-, bi-, et tri- hydratés (figures 67A,B,C). Les complexes à sphère externe se forment dans la région (c) (figures 67A,B,C,D), et les autres ions sont situés dans la région (d). L'écart entre les régions (a) et (b) indique que les ions qui s'y trouvent occupent des positions différentes à la surface de l'argile, et puisqu'il faible, les positions de ces ions sont interchangeable. L'écart entre les régions (b) et (c) est plus important, et indique que les ions situés dans une région se déplacent ne migrent pas dans l'autre. Cet échange est en revanche plus facile entre les régions (c) et (d). L'augmentation de la teneur en eau entraîne une réorganisation des ions Li^+ qui s'entassent majoritairement dans la région (c). A l'état tétra-hydraté, le pic situé dans la région (a) persiste malgré

une faible intensité. Ceci indique certainement que les ions Li^+ sont fortement liés à la surface de l'argile, ce qui paraît normal au regard de leur affinité ionique (tableau 8).

La distribution des oxygènes de l'eau sur les figures 62B,C,D montre des pics d'oxygènes bien définis (séparés les uns des autres d'environ 3 Å, qui est la valeur approximative du diamètre d'une molécule d'eau dans le bulk) indiquant respectivement la formation de 2, 3, et 4 couches d'eau. La distribution d'oxygènes de l'eau à figure 62A révèle la présence de 4 pics. L'écart entre deux pics consécutifs est inférieur au diamètre d'une molécule d'eau, et les pics les plus proches de la surface, indiquent comme dans le cas du lithium, que les molécules d'eau s'adsorbent à des positions différentes à la surface de l'argile. La présence de deux pics d'oxygènes au centre de l'espace interfoliaire est due à l'organisation des molécules d'eau pour assurer l'hydratation des ions Li^+ situés à environ 3,5 Å.

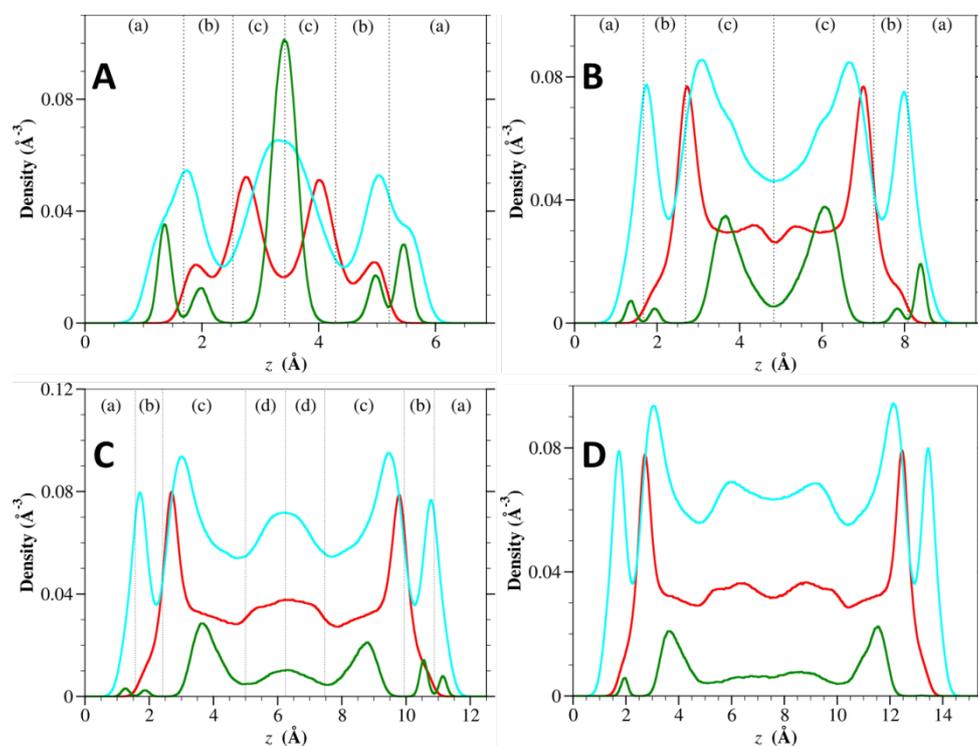


Figure 62 : Distribution du lithium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), (c), et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

La distribution des atomes d'hydrogènes est corrélée à celle des oxygènes. A la figure 62A, le pic des oxygènes situé à environ 2 Å et celui des hydrogènes situés vers 1,7 Å indiquent que les deux

d'atomes hydrogène des molécules d'eau qui s'y trouvent sont orientées vers la surface de l'argile (voir annexe 4). En revanche, les atomes d'oxygène qui se trouvent à environ 2,75 Å (également visibles sur les figures 62B,C,D) de la surface ont l'un de leurs hydrogènes orienté vers la surface, et l'autre vers la direction parallèle à celle-ci, ou alors vers le centre de l'espace interfoliaire (voir annexe 4). Les atomes d'oxygènes situés au centre de l'espace interfoliaire ont leurs atomes d'hydrogènes localisés au même endroit.

Sodium

Le sodium forme également deux types de complexes SI à la surface de la montmorillonite à l'état mono-hydraté (figure 63 A). L'écart entre les deux groupes de pics montre que l'échange d'ions peut avoir lieu de la région (a) à la région (b), mais presque jamais d'une région (b) à l'autre. Contrairement au lithium, il n'existe pas de complexes SE pour cette teneur en eau. L'augmentation d'eau dans l'espace interfoliaire entraîne la redistribution des ions Na^+ (figures 63B,C,D) avec la disparition du pic situé dans la région (b) sur la figure 63A, et la diminution progressive de l'intensité du pic de la région (a). Comme dans le cas du lithium, lorsque les ions Na^+ se rassemblent en majorité dans les régions (a) et (b) lorsque la teneur en eau augmente.

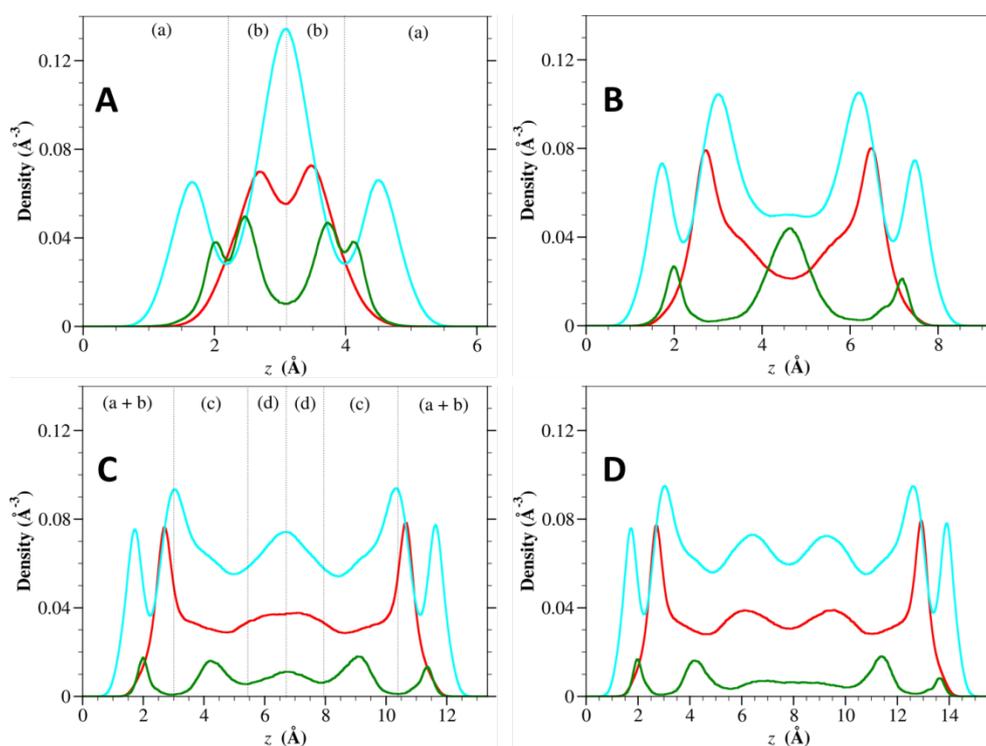


Figure 63 : Distribution du sodium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), (c), et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

La distribution des oxygènes à la figure 63 montre la formation de 1, 2, 3, et 4 couches d'eau dans l'espace interfoliaire. A l'état mono-hydraté (figure 63A) cette distribution est différente de celle observée pour le lithium avec deux pics centrés, légèrement écartés l'un de l'autre, et qui traduisent un échange possible de molécules d'eau d'une surface de l'argile à l'autre. A l'état bi-hydraté (figure 63B) la densité de l'eau au centre de l'espace interfoliaire est plus faible que dans le cas du lithium, et les pics des oxygènes plus larges que ceux observés pour le lithium. Ceci s'explique par la présence d'un pic central dans distribution du sodium, et qui est absent dans le cas du lithium. De même, les pics des oxygènes dans les cas des états tri- et tétra- hydratés (figures 63C,D) sont bien définis. La distribution des hydrogènes est semblable à celle décrite dans le cas du lithium. Les oxygènes les plus proches de la surface (de 0 à environ 2 Å) ont leurs deux hydrogènes orientés vers la surface, entre 2 et 3 Å, ils ont un atome d'hydrogène orienté vers la surface, et l'autre vers la direction parallèle à celle-ci, ou alors vers le centre de l'espace interfoliaire.

Potassium et rubidium

Les distributions atomiques obtenues sont similaires dans le cas du potassium (figure 64) et du rubidium (figure 65) et semblables à celles obtenues avec le sodium. Toutefois, on note qu'à l'état mono-hydraté, la position du pic situé dans la région (a) est plus éloignée de la surface dans les cas du potassium et du rubidium (2,5 Å) que dans le cas du sodium (2 Å). De même, contrairement aux observations faites avec le sodium, le second pic situé dans la région (v) est présent pour toutes les teneurs en eau étudiées. A l'état bi-hydraté, le pic situé dans la région (c) central des ions K^+ et Rb^+ est moins important que celui des ions Na^+ , preuve que ces ions ont une affinité vis-à-vis de la surface de l'argile plus élevée que celle vis-à-vis de l'eau, comme c'est le cas pour les ions Na^+ . Comme dans les cas précédents la grande partie des ions K^+ et Rb^+ se retrouve dans les régions (a), (b) et (c) pour la teneur en eau la plus élevée.

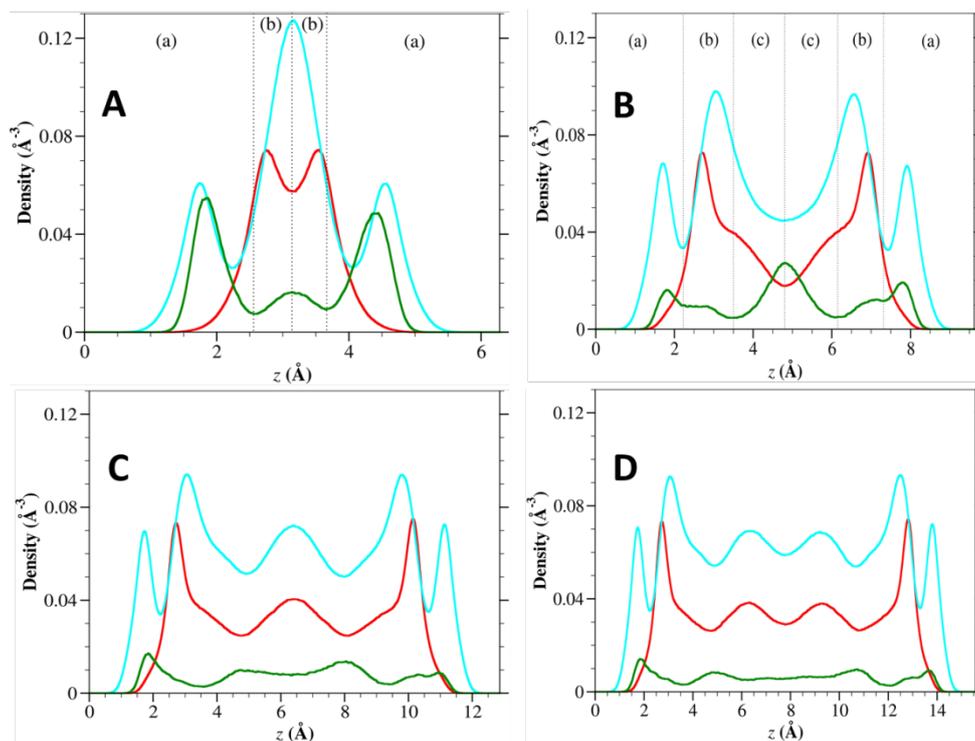


Figure 64 : Distribution du potassium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

A l'état mono-hydraté, la distribution des oxygènes dans le cas du potassium se rapproche de celle du sodium, et ces deux distributions diffèrent de celles obtenues dans le cas du rubidium. Pour les autres états d'hydratation, les distributions des hydrogènes et des oxygènes sont semblables à celles obtenues pour le sodium, le potassium, et le rubidium.

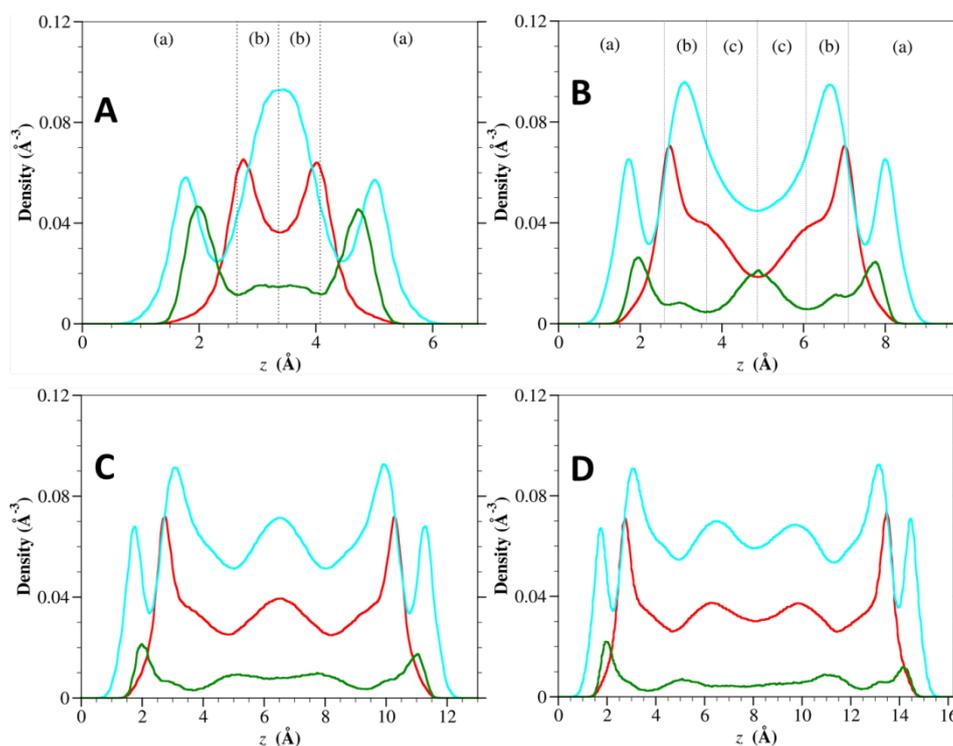


Figure 65 : Distribution du rubidium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

Césium

A l'état mono-hydraté, on observe comme avec le potassium et le rubidium, que le césium et les molécules d'eau forment deux pics, qui indiquent une organisation de ces espèces aux abords des deux surfaces de l'argile. Les travaux de Smith (1998) et Marry *et al.* (2002) ont mis en exergue une distribution du césium dans l'espace interfoliaire sous la forme d'un seul pic central à l'état mono-hydraté. Ceci montre une affinité plus faible à l'égard de la surface que celle observée dans ce travail. Lorsque la teneur en eau augmente, le pic du césium observé à l'état mono-hydraté se divise en deux paires de pics symétriques et un pic central. Les pics les plus élevés sont situés à environ 2,1 Å de la surface de l'argile indiquant une tendance du césium à se rapprocher de la surface de l'argile. Pour les autres états d'hydratation, les pics les plus proches de la surface restent stables, et le pic central s'étend au milieu de l'espace interfoliaire. Les distributions des oxygènes et hydrogènes sont semblables à celles observées précédemment avec le potassium et le rubidium.

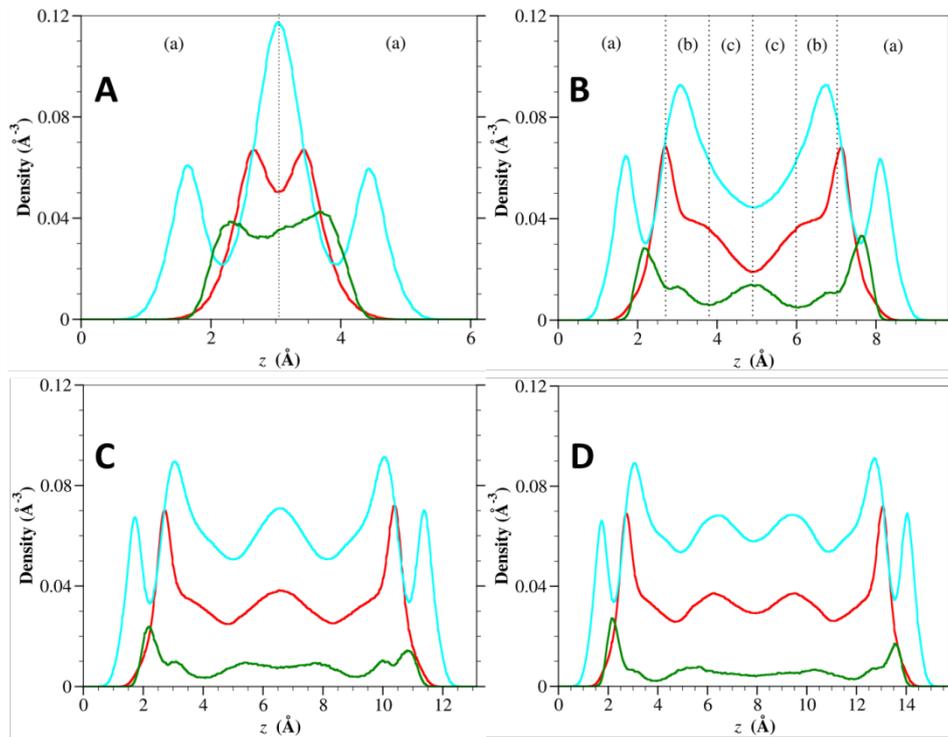


Figure 66 : Distribution du césium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), tri-hydraté (C), et tétra-hydraté (D). Les régions (a), (b), et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

Cations divalents

Avec les cations monovalents on observe que les distributions atomiques suivant l'axe normal à la surface de l'argile diffèrent très peu selon le modèle de montmorillonite utilisé. Dans le cas des cations divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) l'influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets de la montmorillonite est plus importante, notamment à l'état mono-hydraté.

Magnésium et calcium

En effet, dans le cas du magnésium (figure 67A) et du calcium (figure 67B), lorsque l'on modifie les positions des substitutions dans les feuillets octaédriques, les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} se réorganisent à la surface (la région (a + b) est divisée en deux régions (a) et (b)), et au centre (l'intensité du pic situé au centre diminue jusqu'à 0 dans le cas du calcium sur la figure 68A) de l'espace interfoliaire. L'organisation des molécules d'eau est également modifiée, et on peut notamment observer que les pics d'oxygènes sont plus larges avec le modèle RanO, par rapport au modèle Uni avec le magnésium (figure 67A) ou l'inverse lorsqu'on a à faire au calcium (figure 68A). La modification des positions des substitutions dans les feuillets tétraédriques (de RanO à RanTO) conduit également à une redistribution

des atomes, et à un léger changement au niveau des positions des différents pics dans le cas du magnésium.

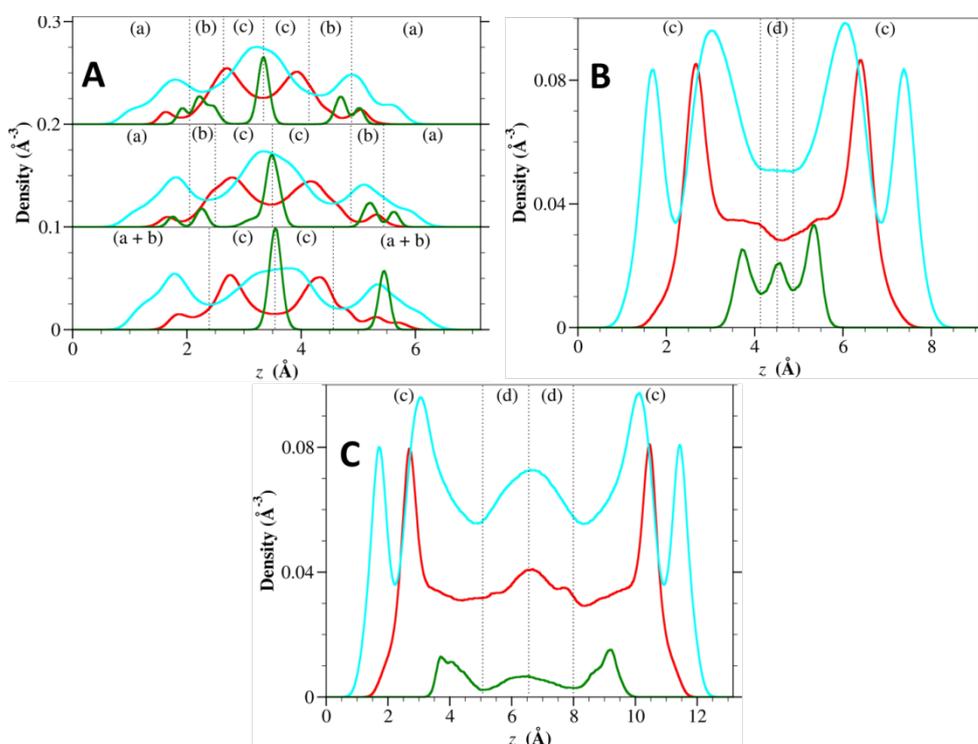


Figure 67 : Distribution du magnésium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tri-hydraté (C). Pour la figure A, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

Au-delà des remarques précédentes, on peut noter de manière générale que les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} forment des complexes SI et SE à l'état mono-hydraté. Pour cet état d'hydratation, la distribution des d'oxygènes et hydrogènes avec le magnésium (figure 67A) est comparable à celle obtenue avec le lithium (figure 67A). A l'état bi-hydraté les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont déplacés des régions (a) et (b) vers les régions centre de l'espace interfoliaire, respectivement sous la forme de 3 pics répartis dans les régions (c) et (d) (figure 67B), et sous la forme d'un pic unique qui couvre aussi bien la région (c) que la région (d) (figure 68B). A l'état tri-hydraté, les régions (c) et (d) sont étendues dans le cas du magnésium, et le pic observé dans l'état bi-hydraté du calcium se divise pour donner naissance à trois pics répartis dans les régions (c) et (d).

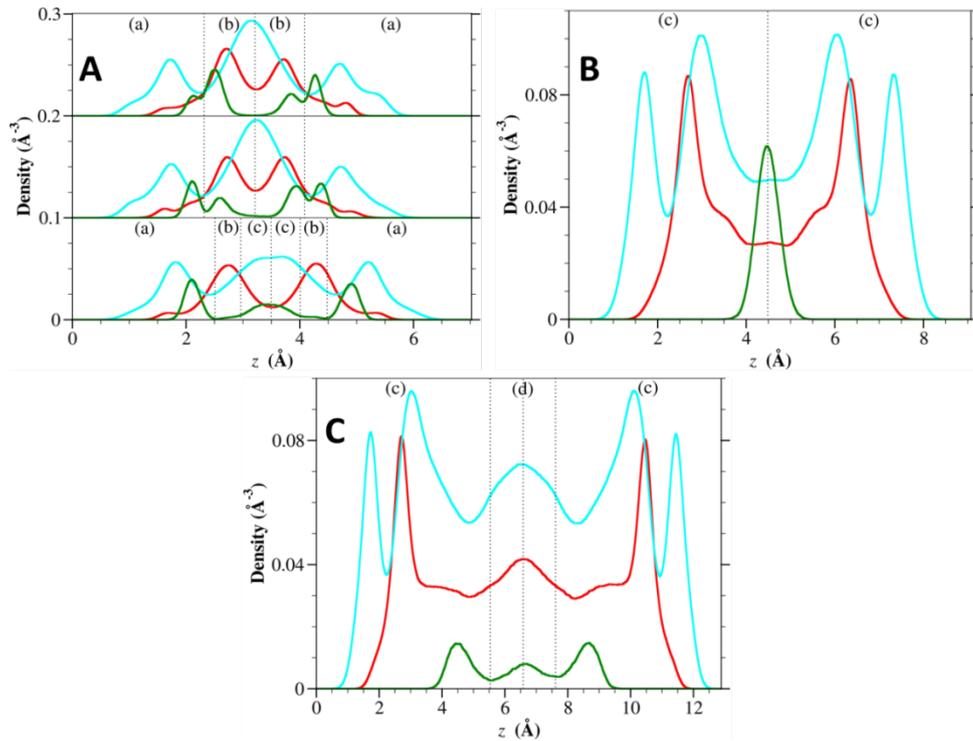


Figure 68 : Distribution du calcium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tri-hydraté (C). Pour la figure A, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

Strontium

A l'état mono-hydraté, lorsque l'on modifie les positions des substitutions dans les feuillets octaédriques (de Uni à RanO) dans le cas du strontium, on a une redistribution de cations entre les régions (a) et (b) (figure 69A). Une légère réorganisation des oxygènes est également visible aux environs de la surface de l'argile. Lorsque la modification des positions des substitutions a lieu dans les feuillets tétraédriques (de RanO à RanTO), la réorganisation des ions Sr^{2+} entraîne l'apparition d'un pic central et la disparition du pic situé dans la région (b). Dans le même temps, les pics d'oxygènes et d'hydrogènes deviennent également plus larges. A l'état bi-hydraté le modèle RanO présente un espace interfoliaire plus large, une distribution atomique plus étendue, et un pic d'intensité faible dans la région (a + b). Ces observations sont absentes avec les deux autres modèles (Uni et RanTO) dont les distributions sont d'identiques.

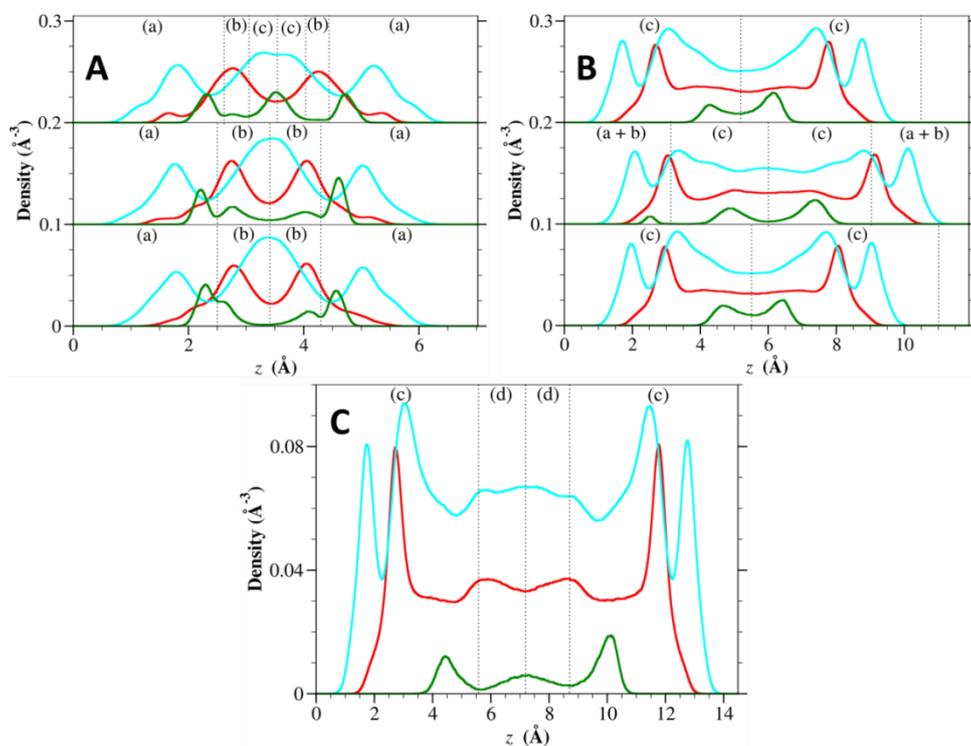


Figure 69 : Distribution du strontium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tétra-hydraté (C). Pour les figures A et B, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

Baryum

Même si on observe aussi une réorganisation des oxygènes et des ions Ba²⁺, l'influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets est moins visible qu'avec les autres cations divalents (figure 75A). A l'état mono-hydraté il forme également des complexes SI et SE dans les régions (a) et (b) comme observé avec les autres cations divalents. A l'état bi-hydraté, les ions Ba²⁺ sont répartis au centre de l'espace interfoliaire sous la forme d'un large pic (figure 70B), à la différence du magnésium (figure 67B), du calcium (figure 68B), et du strontium (figure 69B). A l'état tétra-hydraté, ce pic du baryum est également divisé en trois comme dans le cas du strontium.

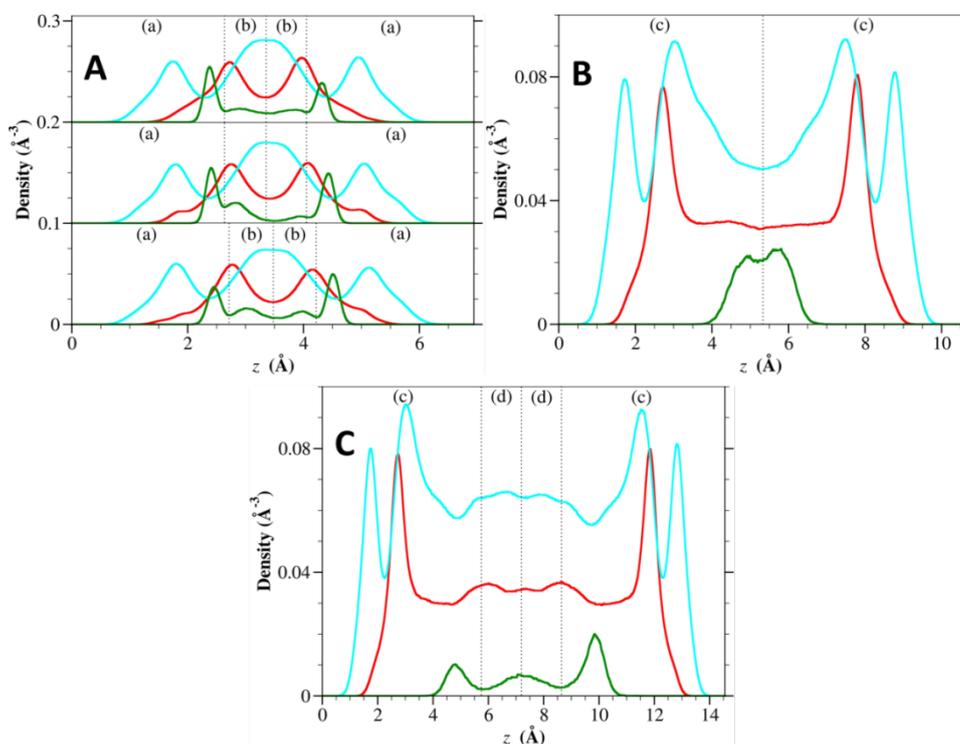


Figure 70 : Distribution du baryum (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tétra-hydraté (C). Pour la figure A, de bas en haut, on a respectivement les résultats obtenus avec les modèles Uni, RanO et RanTO. Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

Nickel et uranyle

Les distributions des atomes ont été déterminées dans le cas des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} seulement avec le modèle RanTO. Les figures obtenues dans les deux cas montrent que ces ions s'adsorbent également sous la forme de complexes SI à la surface de l'argile à l'état mono-hydraté (figures 71A et 72A). Toutefois, les intensités des pics représentant ces complexes sont très faibles, et ces deux cations ont donc plus de chances de se retrouver dans la région (c) pour toutes les teneurs en eau étudiées. La distribution des ions Ni^{2+} aux états bi-, et tri- hydratés (figures 71B,C) est semblable à celle observée pour les ions Mg^{2+} (figures 67B,C). Pour ce qui est des ions UO_2^{2+} (figure 72B), la distribution des atomes se rapproche plus de celle du baryum (figure 70B). A l'état tétra-hydraté, les ions UO_2^{2+} ont tendance se regroupent préférentiellement dans la région (c).

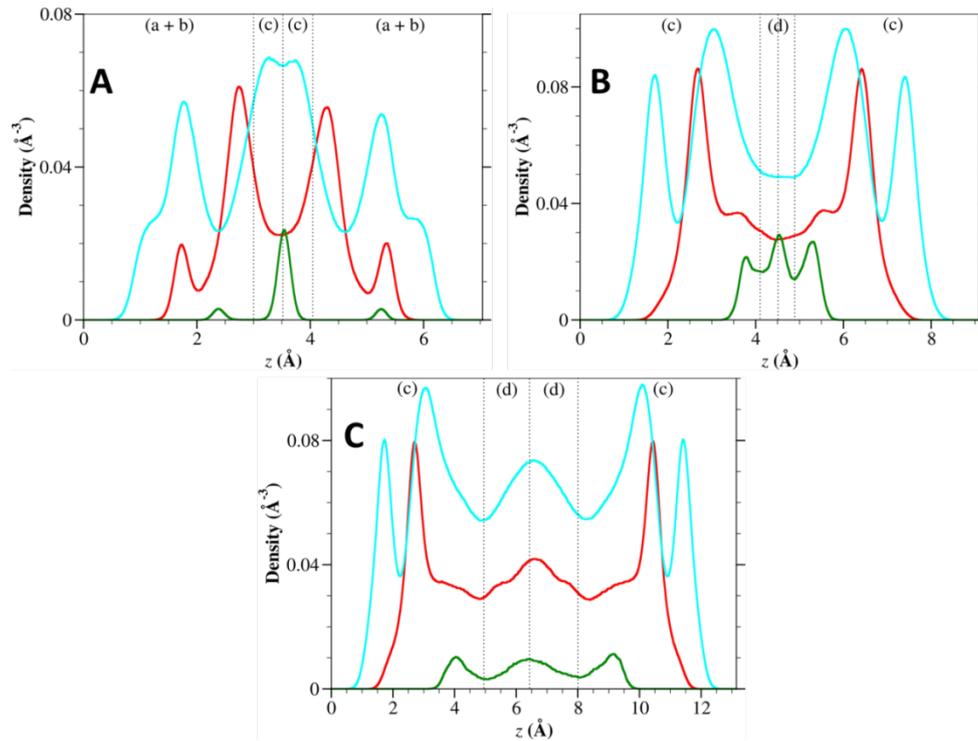


Figure 71 : Distribution du nickel (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tri-hydraté (C) Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution des cations.

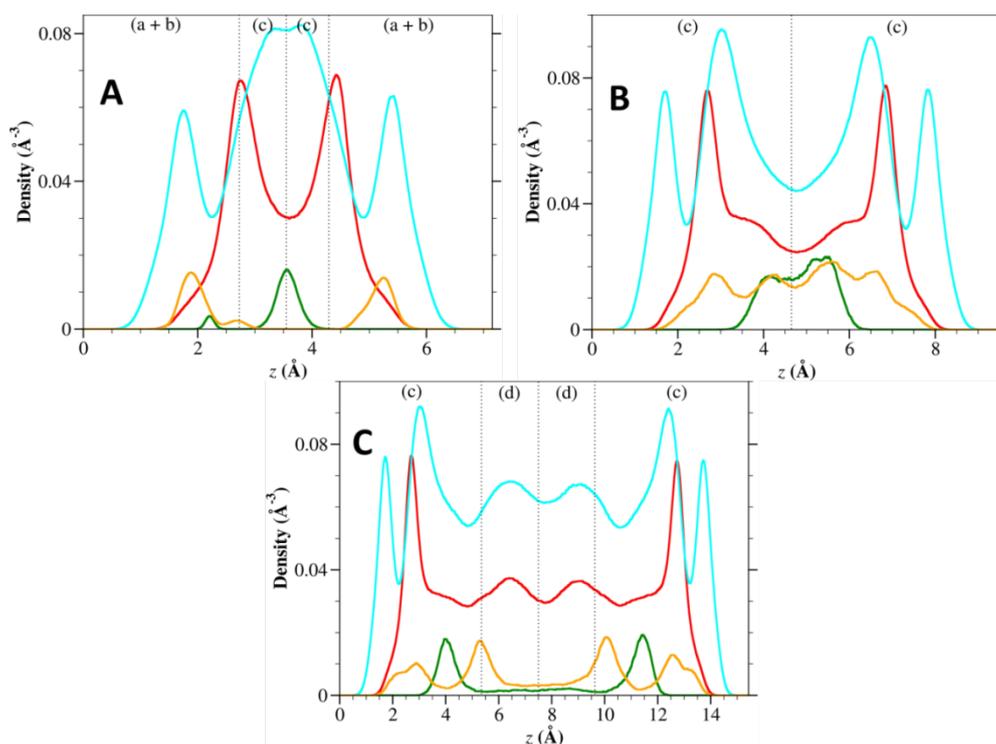


Figure 72 : Distribution de l'uranium (vert), des oxygènes de l'uranyl (orange), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la normale à la surface dans l'espace interfoliaire. Les résultats sont ceux obtenus avec le modèle RanTO, et présentés pour les états mono-hydraté (A), bi-hydraté (B), et tétra-hydraté (C) Les régions (a), (b), (c) et (d) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution de l'uranium.

Discussion

Les figures 62 à 72 montrent clairement que tous cations étudiés forment des complexes SI à l'état mono-hydraté. Pour ce qui est du sodium, et du césium, les observations du même type ont été faites dans d'autres travaux théoriques (Marry *et al.*, 2002; Marry et Turq, 2003; Kosakowski *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008; Rotenberg *et al.*, 2010), et expérimentaux (Kim et James Kirkpatrick, 1997; Bostick *et al.*, 2002;). Par ailleurs, Park et Sposito (2002) ont montré que le potassium forme deux types de complexes SI à la surface du mica, qui a une charge plus élevée que la montmorillonite, et essentiellement tétraédrique. Les observations faites par Chang *et al.* (Chang *et al.*, 1998) pour une montmorillonite potassique à l'état bi-hydraté ne correspondent donc pas à des complexes SI et SE, mais bien à deux complexes SI. Dans le cadre de ce travail, deux type de complexes ont également été mis en exergue pour tous les cations à l'état mono-hydraté, et pour le potassium, le rubidium et le césium à tous les autres états d'hydratation stables étudiés. Cette observation a également été faite par Marry et Turq (2003) avec le sodium à l'état bi-hydraté, pour une montmorillonite de composition similaire à celle de ce travail. En revanche, un seul type de complexe SI est observé avec le césium et

le sodium lorsque la charge de la montmorillonite est essentiellement octaédrique (Churakov, 2013; Kosakowski *et al.*, 2008; Marry *et al.*, 2002). La présence de charge tétraédrique conditionne donc la formation de deux types de complexes SI à la surface de l'argile.

Les distributions atomiques obtenues pour le lithium présentent quelques similitudes avec celles de Chang *et al.* (1997) et de Boek *et al.* (1995b). Certains des pics observés dans ce travail sont absents dans leurs résultats. Dans le cas du sodium, les résultats obtenus par Skipper *et al.* (1995a) et par Chang *et al.* (1995) présentent des similitudes avec ceux de ce travail pour l'état mono-hydraté, mais pas avec les autres états d'hydratation. Ces auteurs ont certes étudié des montmorillonites de même composition que celle de ce travail, mais les champs de forces employés (MCY (Chang *et al.*, 1995, 1997; Skipper *et al.*, 1995a) et/ou TIP4P (Boek *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1997)) pour décrire les interactions du système sont certainement à l'origine des différences observées entre leurs distributions atomiques et celles de ce travail d'autre part. Par ailleurs, Chavez-Paez *et al.* (2001b) ont également étudié une montmorillonite sodique de composition similaire, avec le champ de force TIP4P. Leurs résultats sont plus proches de ceux de ce travail que ceux mentionnés précédemment. La différence majeure entre leurs résultats et ceux précédemment évoqués provient du fait que Chavez-Paez *et al.* (2001b) ont utilisé au cours de leurs calculs 2 couches TOT au lieu d'une seule comme l'ont fait les autres auteurs. Marry *et al.* (2002) ont dans leur cas utilisé le champ de forces de skipper pour étudier deux montmorillonites sodique et césique. Ce champ de forces ne représente pas la délocalisation de charge autour des sites substitués de façon précise (Cygan *et al.*, 2004a). Si les distributions des oxygènes et hydrogènes obtenues dans leurs travaux sont similaires à celles de ce travail, ce n'est pas le cas en ce qui concerne la distribution des ions. En effet, ils ont observé à l'état mono-hydraté, 2 pics (au lieu de 4 dans ce travail) dans le cas du sodium, et un pic central (au lieu de 2 dans ce travail) dans le cas du césium. Leurs distributions pour l'état bi-hydraté présente des similitudes à celles observées dans ce travail, et permettent d'observer la tendance pour le césium à se rapprocher de la surface lorsque la teneur en eau augmente. Skipper *et al.* (1995a) ont montré que la quantité de charge dans le feuillet tétraédrique influence la distribution des atomes dans l'espace interfoliaire. Les dissimilitudes observées entre les résultats de Marry *et al.* (2002) et ceux de ce travail proviennent certainement de l'absence de charge tétraédrique dans la montmorillonite qu'ils ont étudié. La comparaison n'est pas simple avec les résultats de Marry et Turq (2003) et de Kosakowski *et al.* (2008). En effet, dans les deux cas, ils ont étudié des montmorillonites contenant à la fois les ions césium et sodium dans l'espace interfoliaire. Au-delà de la dissemblance des champs de forces utilisés dans les deux cas, la compétition entre les deux cations pour les sites d'adsorption à la surface de l'argile induit des distributions atomiques différentes de celles présentées sur les figures précédentes. Le cas le plus

proche de ce travail est celui de Liu *et al.* (2008), qui ont utilisé la même composition atomique et les mêmes champs de forces dans leurs travaux. On peut alors observer des distributions atomiques assez proches de celles obtenue dans ce travail avec le césium et à l'état mono-hydraté. La comparaison donc avec les résultats de la littérature montre qu'en plus du champ de forces utilisé, la méthodologie employée influence également les résultats obtenus.

Les résultats de ce travail permettent également de déduire que lorsque la teneur en eau augmente, les cations à affinité ionique élevée (notamment les cations divalents, et Li^+) se détachent de la surface de l'argile, au contraire de ceux à affinité ionique faible qui se rapproche de celle-ci. Ce constat a également été fait par Tambach *et al.* (2004). Par ailleurs, lorsque les ions sont adsorbés à la surface de l'argile, la distance entre les deux entités dépend de la taille du cation (voir tableau 20), ce qui est conforme aux résultats antérieurs. Les valeurs présentées dans ce tableau sont en accord avec les résultats obtenus précédemment pour le sodium (Chavez-Paez *et al.*, 2001b; Marry *et al.*, 2002; Marry et Turq, 2003; Whitley et Smith, 2004; Kosakowski *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008;), le potassium (Chang *et al.*, 1998), le rubidium, le césium (Sutton et Sposito, 2001; Marry *et al.*, 2002; Marry et Turq, 2003; Whitley et Smith, 2004; Kosakowski *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008), le magnésium, le calcium, le strontium (Whitley et Smith, 2004), le baryum, le nickel, l'uranyle.

Ion	Distance par rapport à la surface (Å)			
	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic	4 ^{ème} pic
Li ⁺	1,3	2,0	3,5	6,2
Na ⁺	2,0	2,5	4,2	6,7
K ⁺	1,8	3,0	4,8	
Rb ⁺	2,0	3,0	4,8	
Cs ⁺	2,2	3,2	5,0	
Mg ²⁺	1,7 - 2,0	2,2	3,2 - 3,5	4,5
Ca ²⁺	2,1	2,5 - 2,7	3,5	4,5
Sr ²⁺	2,1 - 2,3	2,7	3,4	4,5
Ba ²⁺	2,3 - 2,5	2,7 - 3,0	5,0	7,2
Ni ²⁺	2,3	3,5	4,5	
UO ₂ ²⁺	2,2	3,5	4,0	

Tableau 16 : Positions des différents pics identifiées sur les figures 67 à 77.

Conclusion

L'arrangement des substitutions dans les feuillets de la montmorillonite n'influence pas de façon significative les distributions atomiques calculées pour les cations monovalents. Avec les cations divalents, l'organisation des espèces interfoliaires à l'état mono-hydraté est légèrement affectée par l'arrangement des substitutions dans les feuillets de l'argile. Cet effet diminue lorsque la taille du cation divalent augmente, et lorsque la teneur en eau croît. Tous les ions étudiés forment deux type de complexes SI à la surface de l'argile (région (a) et (b)), à l'état mono-hydraté, et en plus de ces derniers, des complexes SE (région (c)) pour les autres états d'hydratation considérés. Avec l'augmentation de la teneur eau, les cations à forte affinité ionique s'éloignent de la surface, tandis que ceux à faible affinité ionique s'en rapprochent. La distance séparant les différents complexes formés de la surface de la montmorillonite est liée à la taille du cation. Toutes ces observations sont conformes aux résultats antérieurs.

Dans la suite, il est question de déterminer pour chaque cation étudié et pour chaque type de complexes formés (SI et SE), les sites d'adsorption préférés à la surface de la montmorillonite. Pour le

faire, les distributions des espèces interfoliaires dans le plan parallèle à la surface de l'argile, les fonctions de distribution radiales, et les nombres de coordination entre ont été.

4.2.2 Contours atomiques, fonctions de distribution radiales, et nombres de coordination

4.2.2.1 Contours atomiques

Pour déterminer les contours atomiques, l'une des quatre surfaces de la montmorillonite a été choisie (voir annexe 3), et les probabilités de distribution des espèces interfoliaires ont été projetées sur cette dernière. Pour observer l'effet de l'arrangement des substitutions dans les feuillets sur les contours obtenus pour un cation donné, la même surface a été choisie pour les trois modèles de montmorillonite. Les contours atomiques ont ensuite été déterminés séparément pour les cations se trouvant dans les régions (a) et (b), et (c) à l'état mono-hydraté. Cet état d'hydratation n'est pas le plus favorable pour tous les ions étudiés au regard de l'analyse des propriétés d'hydratation. Toutefois, il ressort des courbes de distributions atomiques par rapport à la normale à la surface de l'argile que contrairement aux autres états d'hydratation, tous les ions étudiés sont susceptibles de former des complexes à sphère intérieure à l'état mono-hydraté. Cet état d'hydratation est donc le plus approprié si l'on souhaite identifier les sites d'adsorption préférés lorsque ces cations forment des complexes à sphère intérieure.

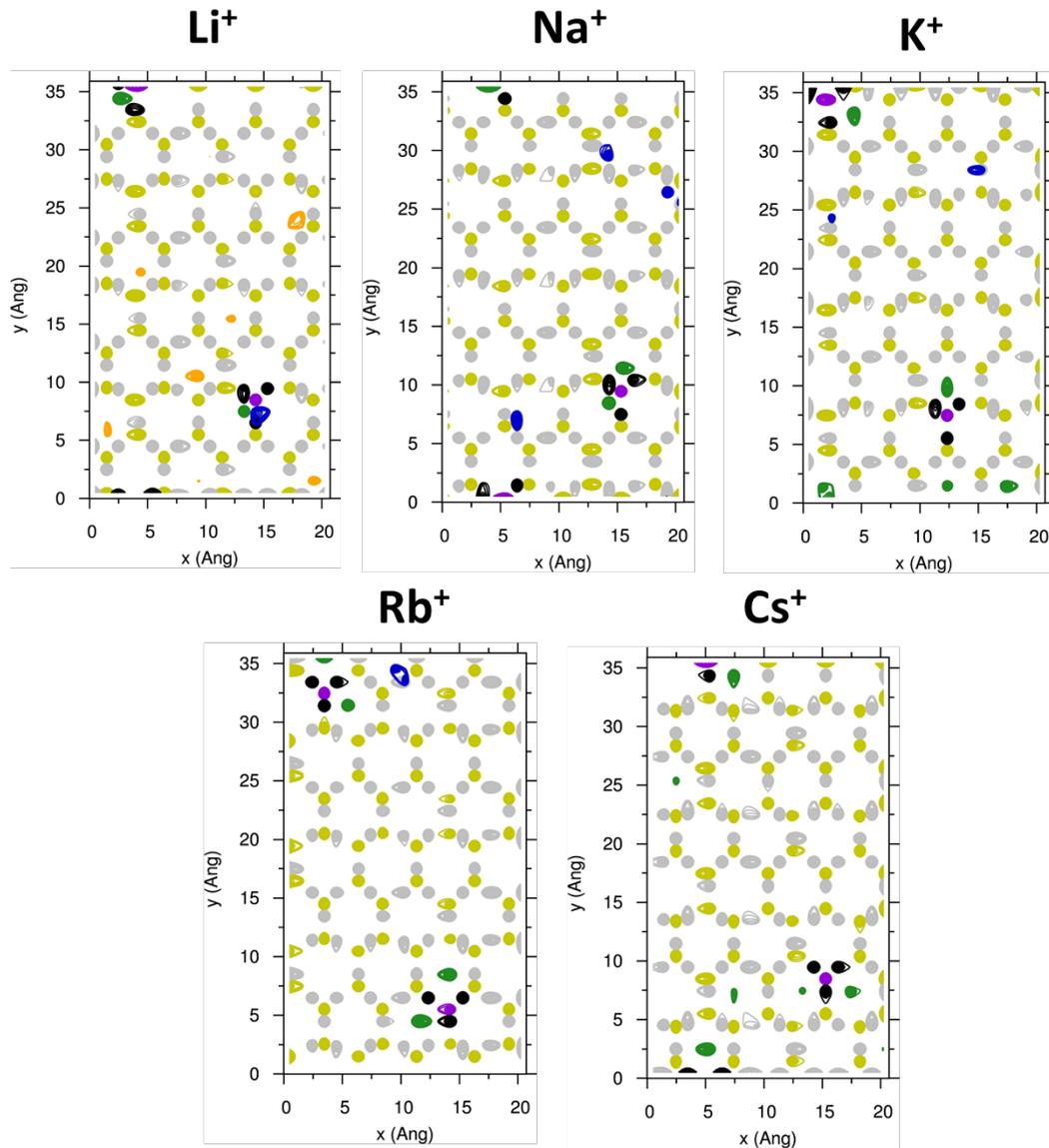


Figure 73 : Contours atomiques obtenus avec les cations monovalents dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour le modèle RanO. Les atomes de la surface de l'argile sont représentés par les taches jaunes (st), violettes (at), gris (O_b), noir (O_{bts}). Les taches vertes et bleues représentent respectivement les ions situés dans les régions (a) et (b), et les taches oranges les ions situés dans la région (c).

Les contours atomiques sont présentés sur la figure 73 pour les cations monovalents. On remarque que les complexes à sphère SI situés dans les régions (a) (taches vertes) et (b) (taches bleues) occupent bien des sites d'adsorption différents à la surface de l'argile. En effet, les cations de la région (a) occupent les cavités hexagonales. Ils sont soit situés au centre de ces dernières ou alors excentrés en direction des atomes O_{bts} des sites de substitutions tétraédriques. Dans la région (b), les cations occupent les sites tétraédriques substitués (lithium), ou non substitués (sodium, potassium, rubidium), et sont dans presque tous les cas excentrés en direction d'un atome O_b ou O_{bts} . Dans le cas

du lithium, la petite taille des cations permet aux cations des régions (a) et (b) d'occuper deux sites très proches d'une substitution tétraédrique. Pour le même site (figure 73) les ions Na^+ des régions (a) et (b) occupent des sites différents. De même, les cations Na^+ de la région (a) occupent deux cavités hexagonales adjacentes tout en partageant un atome O_{bis} . Le rayon ionique plus important dans le cas du sodium entraîne une distance d'approche entre deux cations de même type plus grande que dans le cas du lithium. Les cations de la région (c) dans le cas du lithium occupent les deux types de sites mentionnés précédemment. Ces cations forment des complexes à sphère externe, et sont donc séparés de la surface de l'argile par une couche d'eau. Leurs sites d'adsorption correspondent donc aux positions prises par les molécules d'eau préalablement adsorbées à la surface de l'argile.

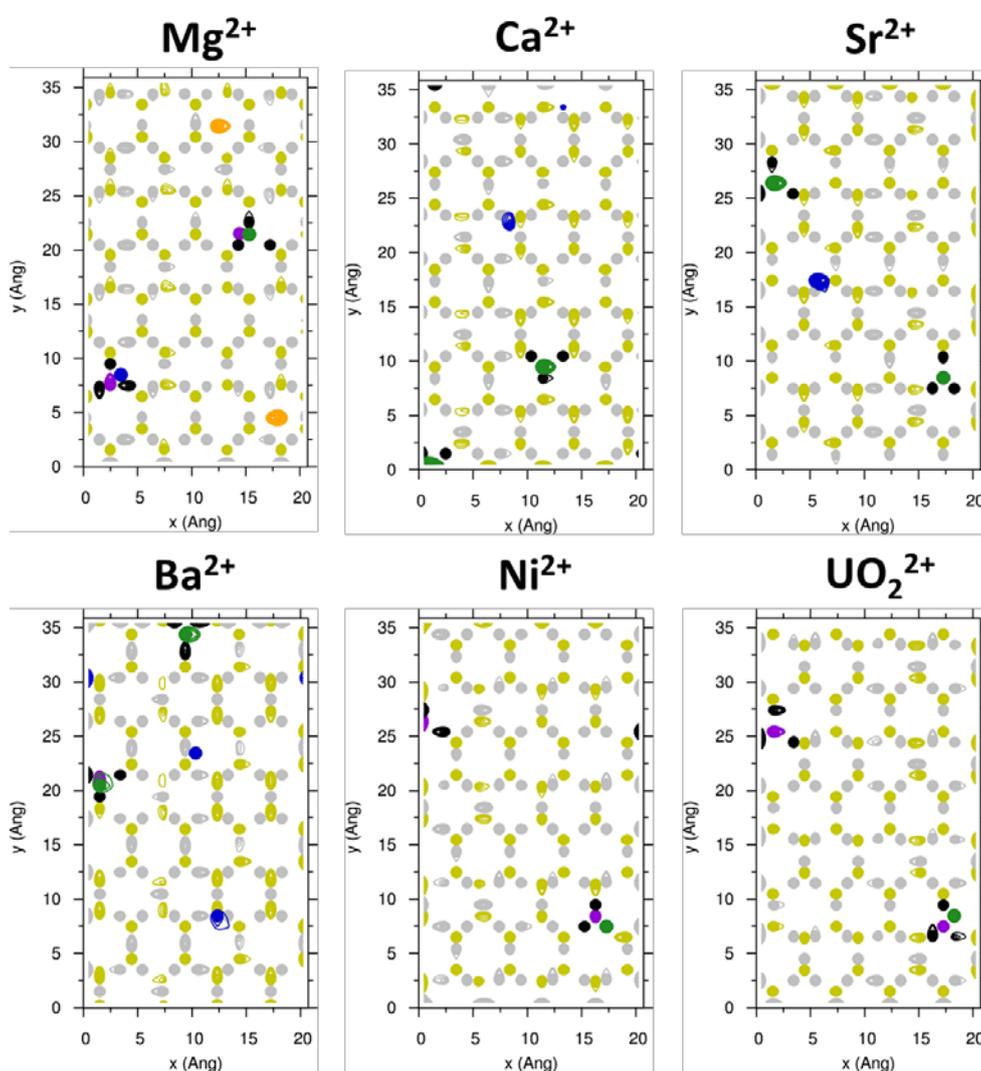
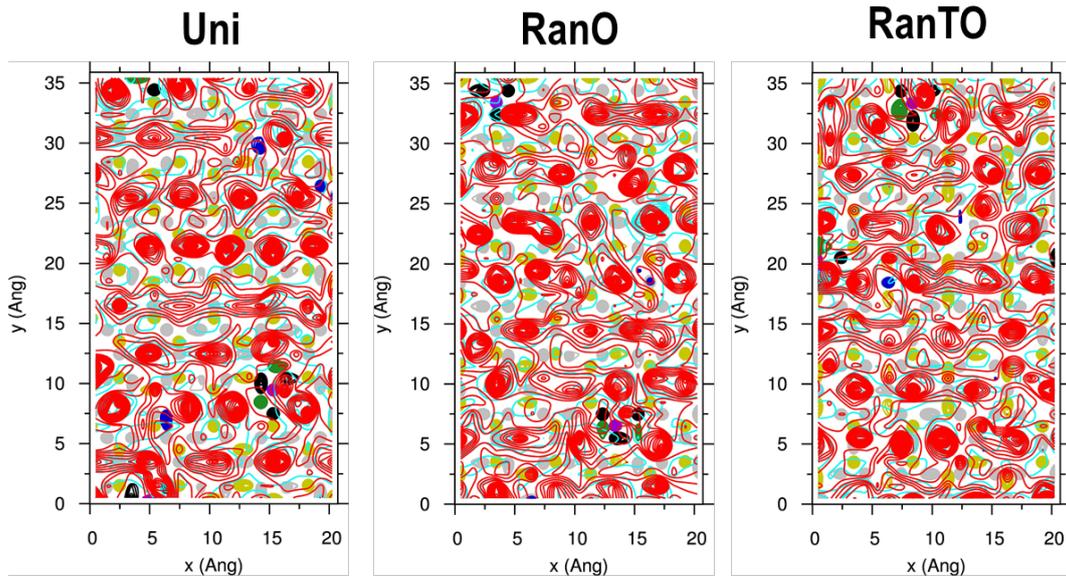


Figure 74 : Contours atomiques obtenus avec les cations divalents dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour le modèle RanO. Les atomes de la surface de l'argile sont représentés par les taches jaunes (st), violettes (at), gris (O_b), noir (O_{bis}). Les taches vertes et bleues représentent respectivement les ions situés dans les régions (a) et (b), et les taches oranges les ions situés dans la région (c).

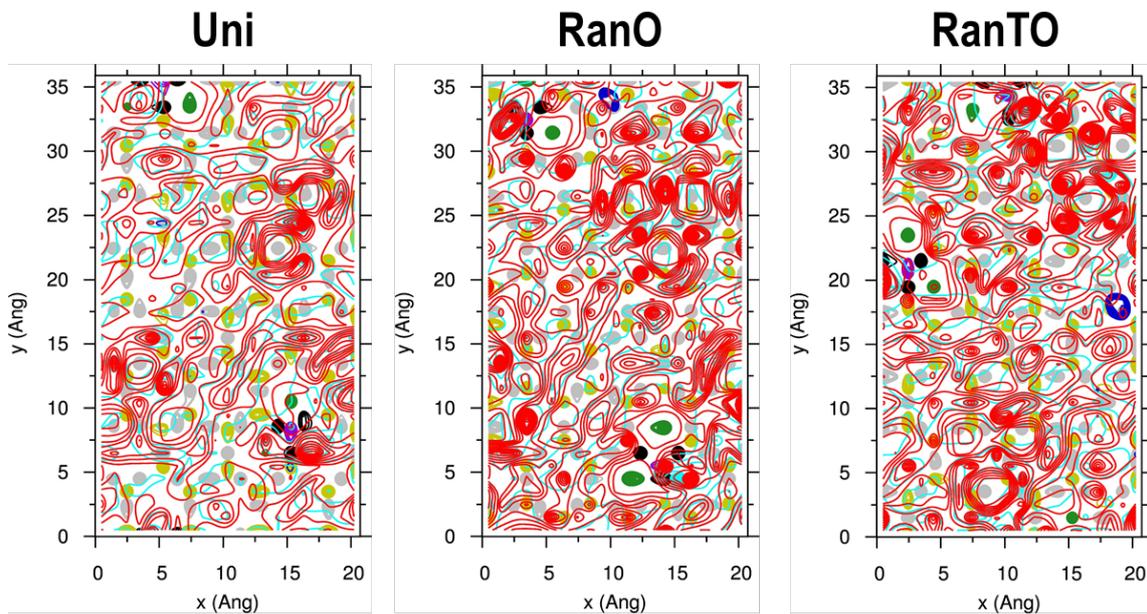
Pour ce qui est des cations divalents, les contours atomiques présentés à la figure 74 montrent que dans la région (a), la plupart de ces cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) occupent les centres des sites tétraédriques substitués, tandis que les autres se trouvent au-dessus d'un oxygène O_{bts} (Ni^{2+}) ou alors au-dessus d'une cavité hexagonale et excentrée vers le site de substitution tétraédrique (UO_2^{2+}). Dans la région (b) ces cations sont situés dans la cavité hexagonale et excentrés vers les sites triangulaires non-substitués (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), ou vers les sites triangulaires substitués.

Les sites d'adsorption observés sur les contours atomiques des figures 73 et 74 sont similaires pour les trois modèles de montmorillonite utilisés dans ce travail. Tous les ions étudiés ont une affinité envers les substitutions tétraédriques. Ceci corrobore des observations antérieures faites avec le césium (Liu *et al.*, 2008; Smith, 1998). L'affinité avec les substitutions octaédriques n'a pas été considérée dans ce travail. D'ailleurs, les travaux antérieurs effectués avec le césium n'ont pas mis en exergue une préférence pour cet ion par rapport aux cavités hexagonales situées au-dessus d'une substitution octaédrique (Smith, 1998). Ces constats montrent donc que lorsque les positions des substitutions sont changées (notamment dans les feuillets tétraédriques), les ions se déplacent à la surface pour se rapprocher de ces derniers. Dès lors pour un cation donné, le nombre et la répartition des taches présentées sur ces contours varient d'un modèle de montmorillonite à l'autre. Une fois que les cations sont adsorbés à la surface de l'argile, les molécules d'eau s'organisent autour de ces derniers, et occupent alors les sites d'adsorption libres. Comme on peut le voir sur les figures 75 et 76 et l'annexe 5, la répartition des molécules d'eau à la surface de l'argile dépend alors des positions des cations à la surface de l'argile. De manière générale, les différences observées sur les contours atomiques sont plus marquées avec les cations qui ont une forte affinité avec la surface de l'argile (figure 76, annexes 5.2 et 5.3) et c'est ce qui justifie pourquoi les différences d'énergie entre les trois modèles sont plus importantes pour ces ions (section 4.1.2).



1^{er} pic O_w et 1^{er} pic H_w

Figure 75 : Contours atomiques du sodium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite et pour les premiers pics des oxygènes et hydrogènes de la figure 68.



1^{er} pic O_w et 1^{er} pic H_w

Figure 76 : Contours atomiques du rubidium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite et pour le premier et deuxième pics des oxygènes, et pour le premier pic des hydrogènes de la figure 70.

4.2.2.1 Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination

Les contours atomiques présentés à la section précédente permettent de d'observer les sites d'adsorption préférentiels, ainsi que la mobilité des espèces interfoliaires à la surface de la montmorillonite. Toutefois, ces contours ne permettent pas de définir les sphères de coordination des différents types de complexes formés à la surface de l'argile. La connaissance de ces informations passe par le calcul des fonctions de distribution radiales et des nombres de coordination. Chacune des régions (a), (b) et (c) définies sur les figures 62 à 72 a été considérée séparément. Les fonctions de corrélation sont alors déterminées entre les ions se trouvant dans une région et les oxygènes dans l'espace interfoliaire. Les fonctions de distribution radiales ainsi déterminées sont alors quasi-bidimensionnelles, et calculées indépendamment pour les paires cation- O_{eau} et cation- O_{surface} . Puisque le champ de forces CLAYFF définit plusieurs types d'oxygènes (en fonction des atomes environnants) dans la structure de l'argile, les atomes O_b , et O_{bts} de la surface ont aussi été considérés distinctement. Ceci permet notamment d'étudier les corrélations qui pourraient exister entre les ions étudiés et les sites de substitution tétraédriques et octaédriques. Cette considération est différente des travaux antérieurs (Skipper *et al.*, 1991; Sutton et Sposito, 2001; Greathouse et Storm, 2002; Marry *et al.*, 2002; Kosakowski *et al.*, 2008; Churakov, 2013) dans lesquels aucune distinction n'est faite entre les différents oxygènes de la surface. Les différences observées entre les résultats obtenus pour les trois modèles de montmorillonite utilisés dans ce travail ne sont pas significatives. Les figures qui vont suivre sont celles obtenues avec le modèle RanTO. Les fonctions de distribution radiales et nombres de coordination déterminés dans l'espace interfoliaire sont comparés aux résultats déterminés dans le « bulk » également dans ce travail (voir section 3.3.5).

Les fonctions de distribution radiales et les nombres de coordination sont présentées sur les figures 77 à 88 pour les régions (a) et (b) où on observe la formation de complexes à sphère intérieure à la surface de la montmorillonite. Dans la région (c) où l'on retrouve les complexes à sphère extérieure, seuls les atomes d'oxygène de la molécule d'eau se trouvent dans la première sphère de coordination, qui est traitée dans ce travail. Les courbes obtenues dans la région (c) sont présentées à l'annexe 6.

Cations monovalents

Lithium

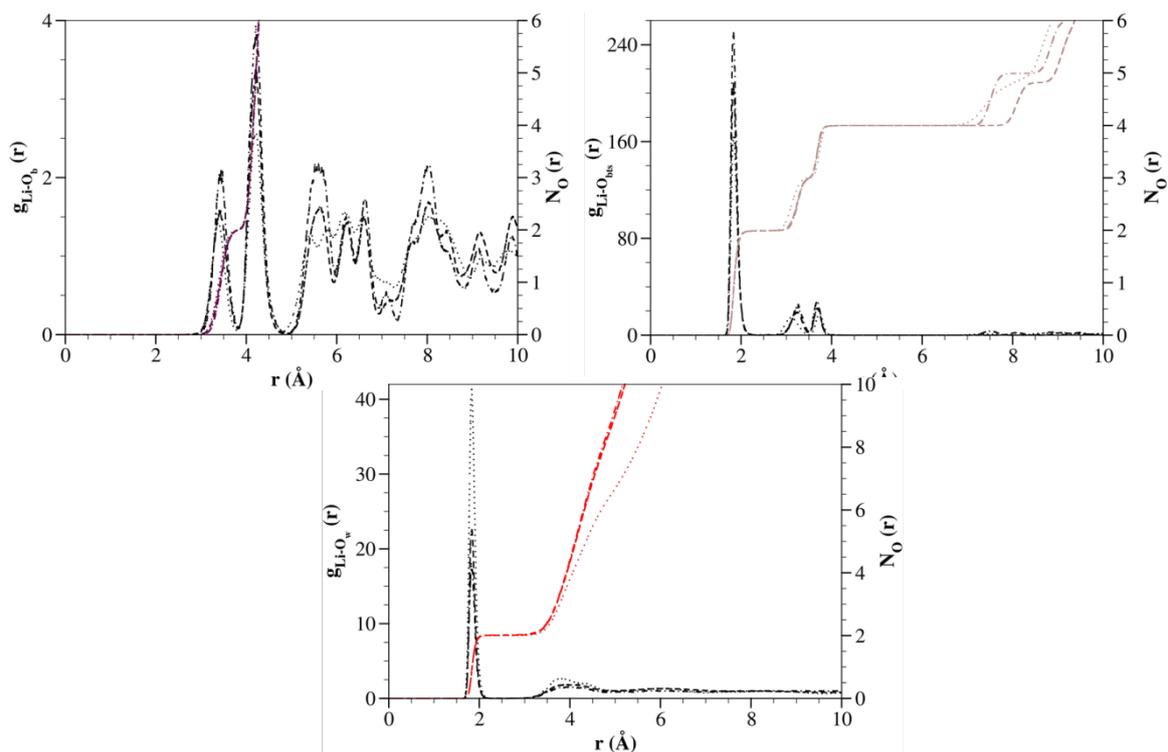
On observe sur la figure 77 que pour tous les états d'hydratation étudiés, les ions Li^+ sont plus proches des atomes O_{bts} et O_w que des atomes O_b dans les régions (a) et (b). En effet, selon le champ de forces CLAYFF, ces trois oxygènes ont les mêmes paramètres d'interaction de van der Waals mais

les oxygènes O_{bts} des sites tétraédriques substitués portent alors une charge électrique plus élevée que les oxygènes O_{b} des sites non-substitués (voir tableau 5). Les interactions entre les différents atomes du système étant essentiellement électrostatiques, les ions Li^+ ont se lient plus fortement avec les atomes O_{bts} . Ceci peut s'observer sur les contours atomiques de l'état mono-hydraté à la figure 73 et sur les fonctions de distribution radiales de la figure 77. Les molécules d'eau, dont les mouvements sont moins restreints que les oxygènes O_{b} de la surface de l'argile vont alors occuper les centres des cavités hexagonales pour se rapprocher des ions Li^+ adsorbés à la surface de l'argile (voir annexe 5.1, figures en haut). Les positions du premier minimum qui sont utilisées pour déduire les nombres de coordination se situent autour de 2,5 Å pour les oxygènes O_{bts} et O_{w} , et à environ 3,8 Å pour les oxygènes O_{b} . On déduit donc que la première sphère de coordination se définit uniquement par rapport aux atomes O_{bts} et O_{w} qui sont les plus proches des ions Li^+ .

Dans la région (a), on retrouve ainsi 4 atomes d'oxygènes (2 O_{bts} et 2 O_{w}) dans la première sphère de coordination du lithium. Ce nombre est identique dans la région (b) mais les contributions sont respectivement de 1 O_{bts} (voir figure 73) et 3 O_{w} . Les résultats obtenus dans chacune de ces régions sont identiques pour les états tous les états d'hydratation étudiés et dont les résultats sont présentés dans l'annexe 7.1. Dans la région (c) la première sphère d'hydratation est constituée de 4 O_{w} , un nombre qui est identique à celui calculé dans le « bulk ». Les atomes O_{b} n'entrent en jeu que lorsqu'on s'intéresse à la deuxième sphère de coordination et le nombre d'atome de ce type est aussi indiqué dans l'annexe 7.1.

Ces résultats indiquent que quel que soit la région considérée, les ions Li^+ ne forment des complexes SI qu'avec les atomes O_{bts} comme on peut le voir sur les contours de la figure 73 pour l'état mono-hydraté. Les deux pics les plus proches de la surface observés sur les distributions atomiques (figure 62) diffèrent donc de par leur coordination à la surface de l'argile. Les cations de région (a) sont reliés à deux atomes O_{bts} , et donc plus fortement attachés à la surface, et plus proches de celle-ci que les cations de la région (b) qui ne sont liés à la surface que par un seul atome O_{bts} et

Région (a)



Région (b)

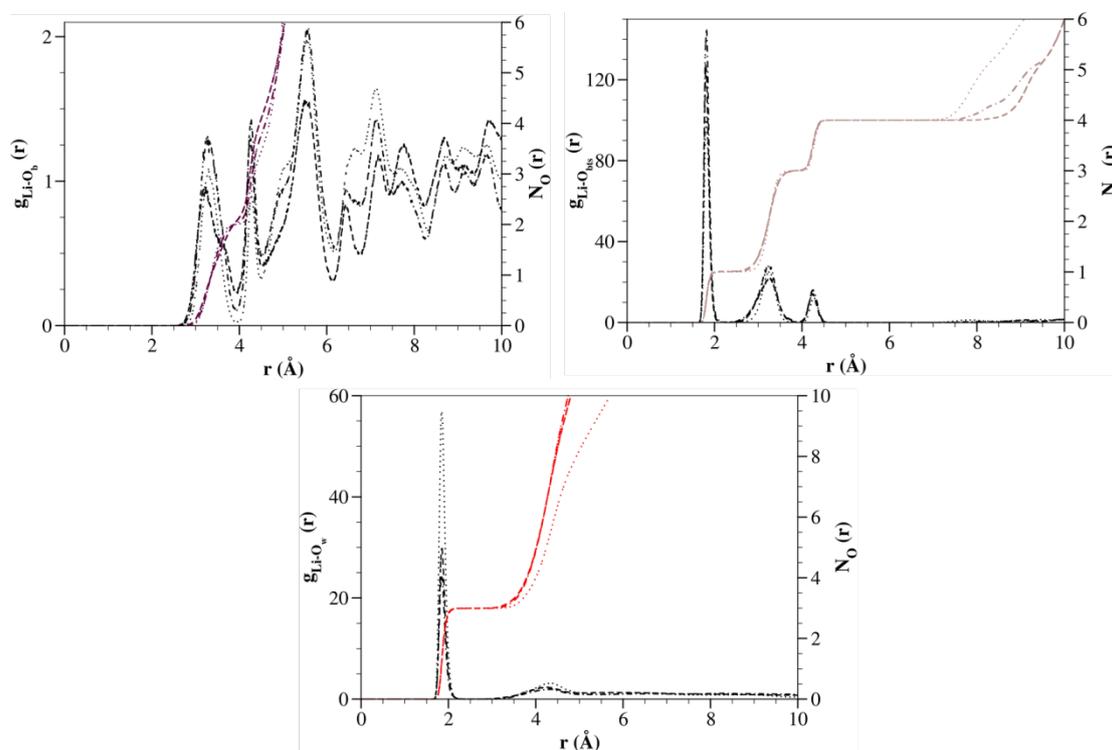


Figure 77 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Li^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Les résultats sont présentés pour l'état mono-hydraté (lignes en pointillés), bi-hydraté (lignes interrompues), tri-hydraté (lignes mixtes), et tétra-hydraté (lignes continues).

Sodium

Dans le cas du sodium, les distances cation-oxygène sont plus faibles qu'avec le lithium ceci est dû à l'affinité ionique du sodium qui est moins élevée, et le rayon ionique plus grand, comparé au lithium. De plus, on observe avec les ions Na^+ que les distances Na-O_{bts} et Na-O_b sont plus proches que dans le cas du sodium. Toutefois, les courbes de la figure 78 indiquent qu'il est presque improbable de trouver les ions Na^+ à proximité des O_b dans la région (a). Pour autant, ces paires d'atomes ont plus de chances d'exister dans la région (b). Les positions du premier minimum sur les courbes de la figure 83 se situent autour de 3 Å pour les trois types d'oxygènes considérés.

On dénombre alors dans la première sphère de coordination des ions Na^+ 5,69 (0,23 O_b , environ 1,80 O_{bts} , et 3,66 O_w) atomes d'oxygènes dans la région (a), et 5,25 (1,11 O_b , 0,14 O_{bts} , 4,0 O_w) atomes d'oxygènes dans la région (b) (annexe 7.2). Comme on peut le voir à l'annexe 7.2, les résultats obtenus dans la région (a) ne varient pas de façon significative avec l'augmentation d'eau dans l'espace interfoliaire. La région (b), n'existe que pour l'état mono-hydraté. Dans la région (c) la première sphère d'hydratation est constituée de 5,80 O_w , un nombre qui ne varie presque pas en fonction de l'état d'hydratation, et qui est proche de la valeur de 5,30 calculée dans le « bulk ».

Comme on peut le voir à travers le calcul des nombres de coordination, les deux pics les plus proches de la surface observés sur les distributions atomiques (figure 63) à l'état mono-hydraté diffèrent comme dans le cas du lithium de par leur coordination à la surface de l'argile. Dans la région (a), les ions Na^+ forment des complexes SI uniquement avec les atomes O_{bts} (figure 78). Dans la région (b), uniquement observée à l'état mono-hydraté, les ions Na^+ sont rattachés à la surface par les atomes O_b . L'attraction entre la paire $\text{Na}^+\text{-O}_b$ est plus faible que celle de la paire $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{bts}}$, et l'augmentation de la teneur en eau, entraîne donc la rupture de ces liaisons au profit des paires $\text{Na}^+\text{-O}_w$ comme le montre la disparition du pic de la région (b) au-delà de l'état mono-hydraté (figure 63).

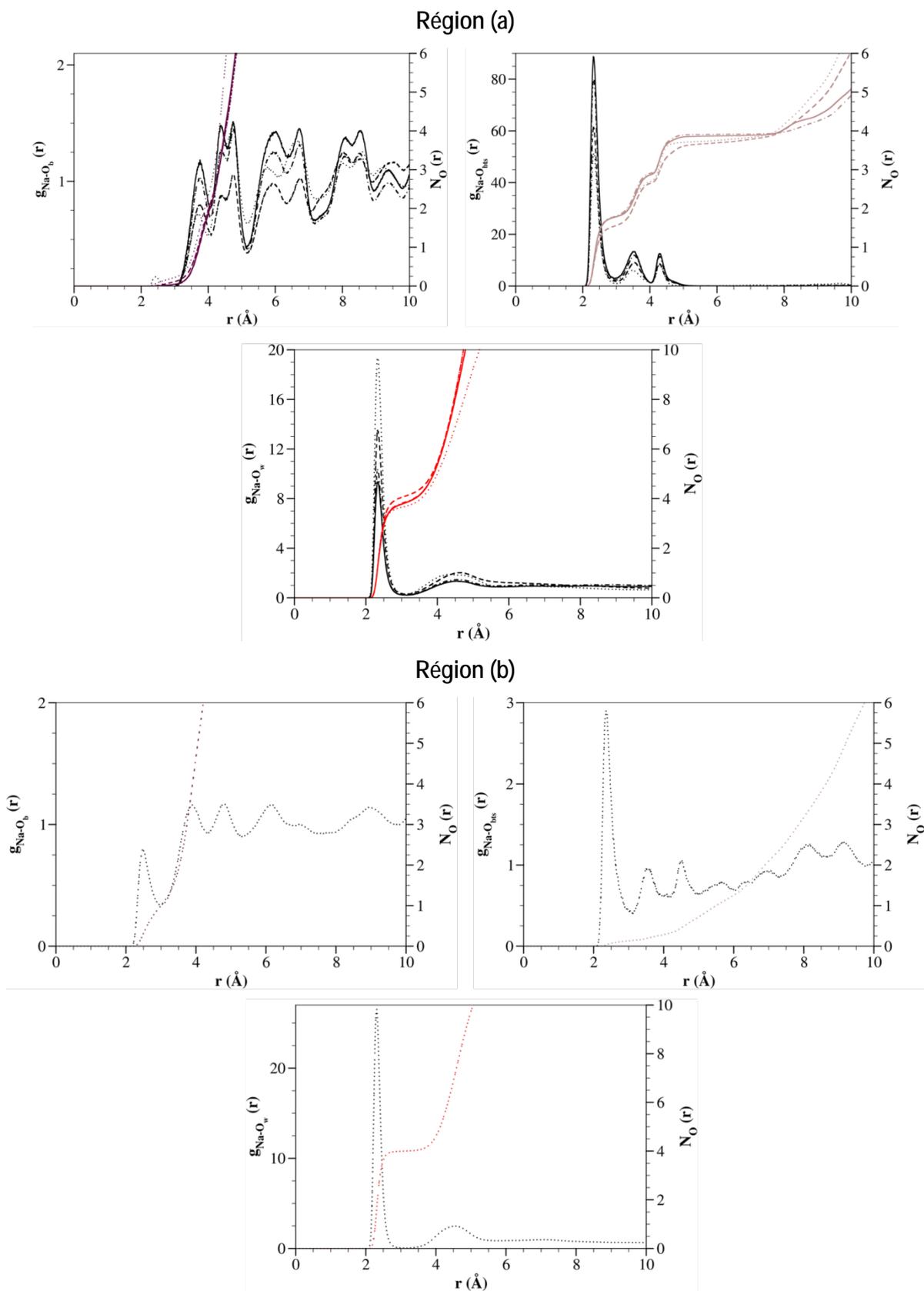


Figure 78 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Na^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bls}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

Césium

Comme avec les ions précédents, Les positions des maxima sur les courbes de la figure 79 indiquent que les ions Cs^+ dans la région (a) sont plus fortement liés aux atomes d'oxygènes des sites tétraédriques substitués (la distance Cs-O_{bts} est d'environ 3,15 Å) qu'aux atomes d'oxygènes des sites non substitués (la distance Cs-O_b est d'environ de 3,4 Å). Cette observation est valable pour tous les états d'hydratation étudiés et aussi pour la région (b). Les courbes de la figure 83 indiquent que les ions Cs^+ peuvent aussi bien de lier aux atomes O_b qu'aux atomes O_{bts} dans la région (a). Dans la région (b), l'interprétation est moins évidente. Toutefois, les nombres de coordination calculés montrent que les ions Cs^+ de la région (b) sont liés à plus de 2 O_b et à quasiment aucun O_{bts} pour toutes les teneurs en eau étudiées. La première sphère de coordination dans cette région est complétée par environ 7,6 O_w , pour un nombre de coordination total oscillant entre 9,94 et 10,29 dans la région (b) entre l'état bi-hydraté et l'état tétra-hydraté. Dans la région (a), le nombre de coordination total des ions Cs^+ varie entre 11 et 11,32. Pour les états d'hydratation étudiés, les ions Cs^+ sont liés à au moins 4 O_b et entre 0,92 et 1,43 O_{bts} , tandis que le nombre de O_w oscille entre 4,92 et 5,74. La variation du nombre d'atomes O_b et O_{bts} dans la région (a) (voir annexe 7.3) indique qu'à l'état mono-hydraté les ions Cs^+ occupent majoritairement les cavités hexagonales non-substitués (voir figure 73). L'augmentation d'eau dans l'espace interfoliaire entraîne alors le déplacement des cations vers les cavités hexagonales adjacentes à une substitution tétraédrique, ou alors la désorption des cations adsorbés dans les cavités hexagonales non-substituées.

Dans le cas du césium, les résultats obtenus indiquent clairement que les ions peuvent s'attacher à la surface à travers les atomes aussi bien avec les O_b et que les O_{bts} dans la région (a), et principalement à travers les atomes O_b dans la région (b).

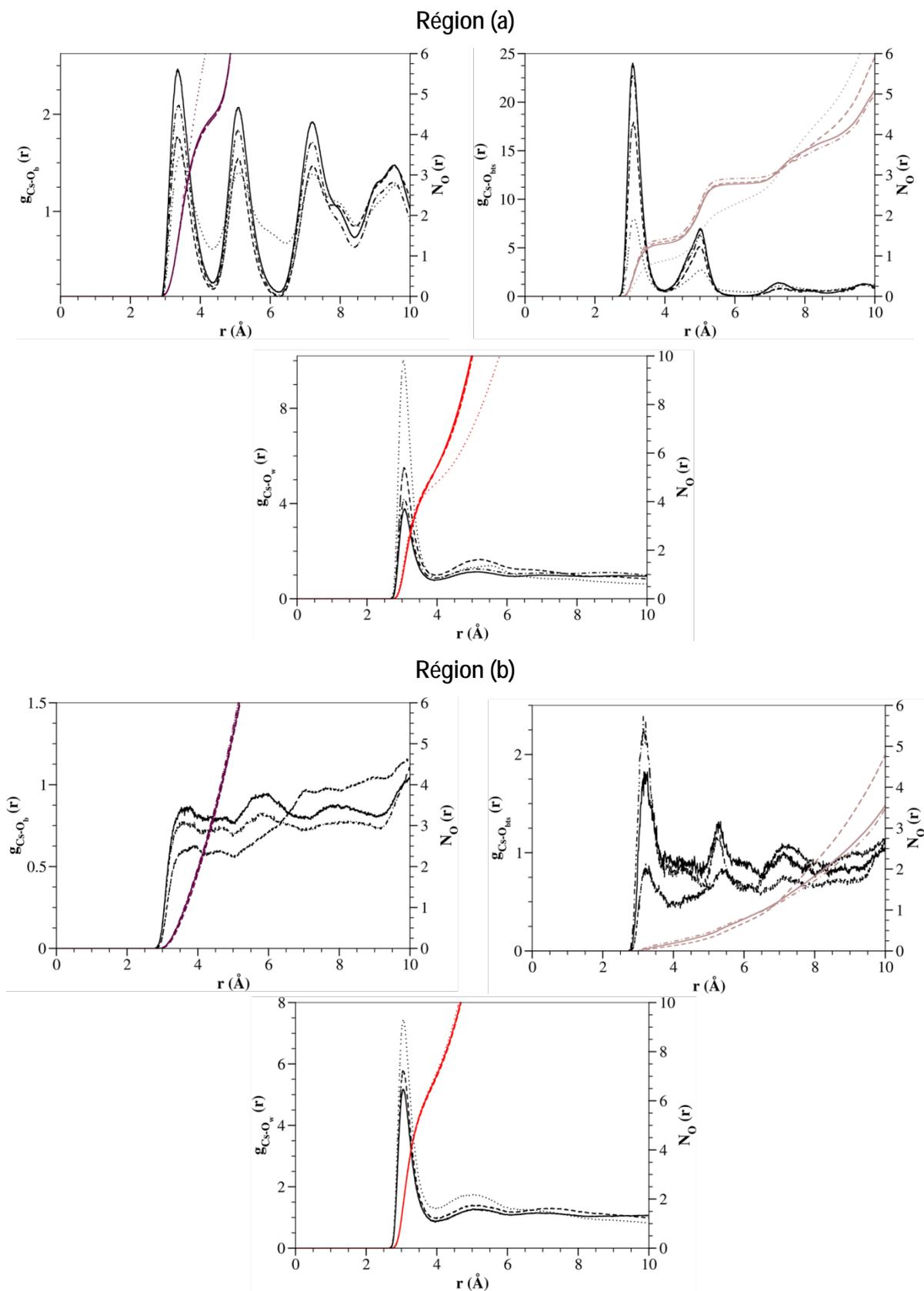


Figure 79 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Cs⁺ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

Potassium et rubidium

Comme avec les autres cations, les ions K^+ , et Rb^+ (figures 80 et 81) présentent aussi une distance plus courte avec les atomes O_{bts} par rapport aux atomes O_b . Ces deux cations montrent un comportement similaire à celui du césium. Les nombres de coordination calculés indiquent comme avec le césium, que l'augmentation d'eau dans l'espace interfoliaire a tendance à favoriser le déplacement des cations vers les cavités hexagonales adjacentes à une substitution tétraédrique, ou plutôt la désorption des cations adsorbés dans les cavités hexagonales non-substituées.

Les nombres de coordination calculés dans la région (a) pour l'état mono-hydraté sont respectivement de 10,42 (4,52 O_b , 1,51 O_{bts} , 4,39 O_w), et 10,74 (4,72 O_b , 1,33 O_{bts} , 4,69 O_w), pour les ions K^+ , et Rb^+ . Les valeurs correspondant aux autres états d'hydratation sont présentées aux annexes 7.4, et 7.5. Dans la région (b), les nombres de coordinations calculés pour les différents états d'hydratation étudiés (voir également annexes 7.4, et 7.5) montrent que les ions K^+ , et Rb^+ sont en général liés à au moins 2 O_b , environ 0 O_{bts} , et entre 4 et 8 O_w .

Les résultats obtenus suggèrent pour ces deux cations, des sites d'adsorption similaires que ceux du césium.

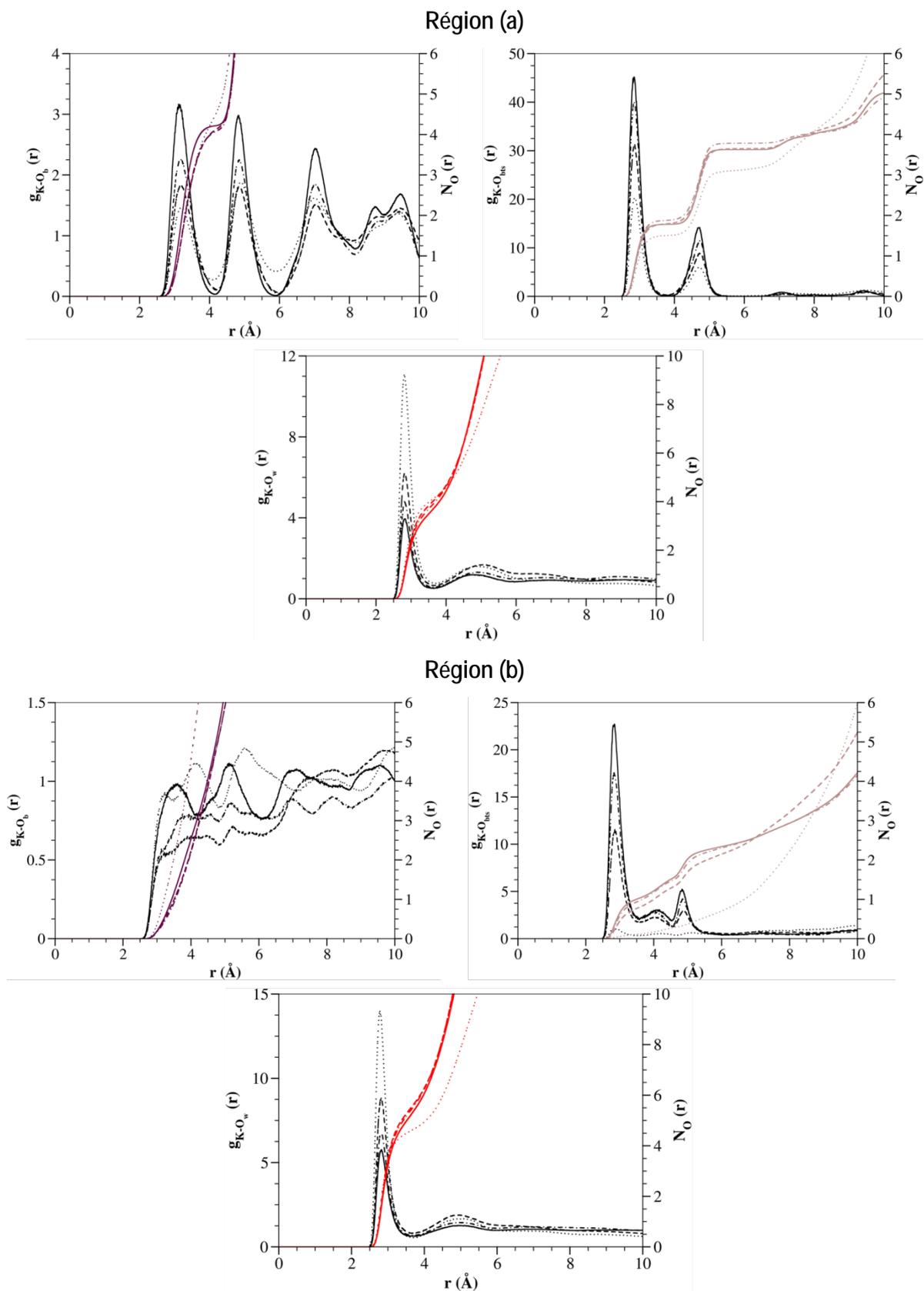


Figure 80 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions K^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

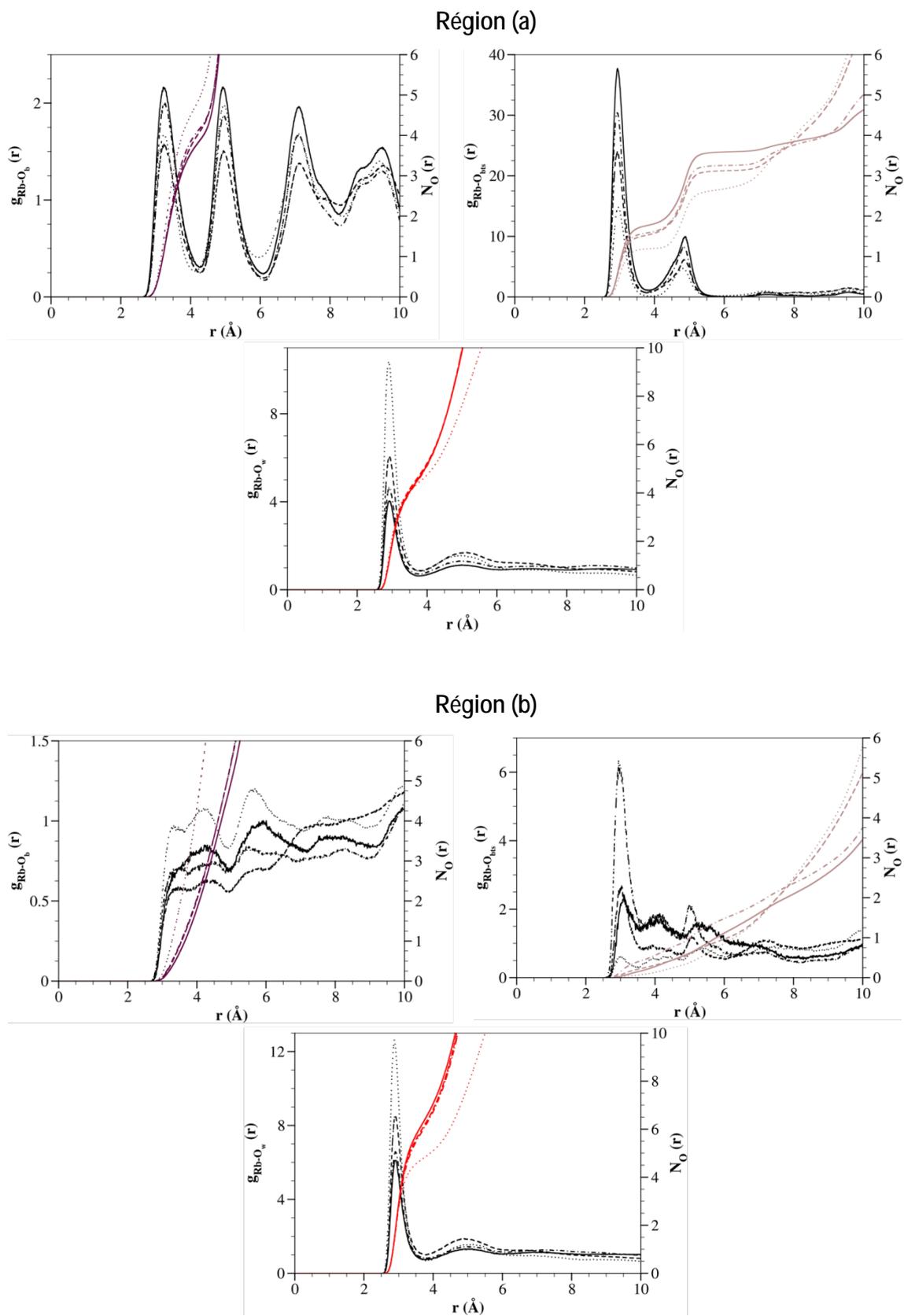


Figure 81 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Rb^+ des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

Cations divalents

Les cations divalents étudiés présentent une séquence de coordination qui varie, comme dans le cas des cations monovalent, avec la taille et l'affinité ionique du cation. En effet, à l'exception des ions UO_2^{2+} tous les cations divalents étudiés présentent des distances cations- O_b et cation- O_{bts} similaires. Toutefois, les courbes des figures 82 à 87 indiquent que le nombre d'atomes O_{bts} au voisinage des cations divalents est plus important que celui des atomes O_b dans la région (a), et l'inverse est observé lorsqu'il s'agit de la région (b). Ces deux régions n'existent que pour l'état monohydraté. Pour les états bi-, et tri- hydraté, seuls les atomes O_w se trouvent dans la première sphère de coordination.

Les figures 82 et 86 ainsi que les annexes 7.6 et 7.11 indiquent que les ions Mg^{2+} et Ni^{2+} qui ont les tailles les plus petites parmi les cations divalent étudiés sont en général liés à environ 2,0 O_{bts} dans la région (a) (le nombre de O_b est quasiment nul). Pour les autres cations, le nombre d'oxygènes O_{bts} dans la sphère de coordination augmente et se rapproche de 3, comme le suggère les contours atomiques de la figure 74. Dans la région (b), les cations divalents sont liés soit à 1 atome O_{bts} et 0 O_b (Mg^{2+} , Ni^{2+}) ou 2 atomes O_b et 0 atome (Ca^{2+} , Ba^{2+}). La région (b) n'existe pas dans le cas des ions Sr^{2+} et UO_2^{2+} . Dans chacune de ces région, les premières sphères de coordination sont complétées par les oxygènes de l'eau pour conduire à un nombre total d'oxygènes proches des valeurs déterminées dans le « bulk » pour chacun de ces cations (voir annexes 7.6 à 7.12).

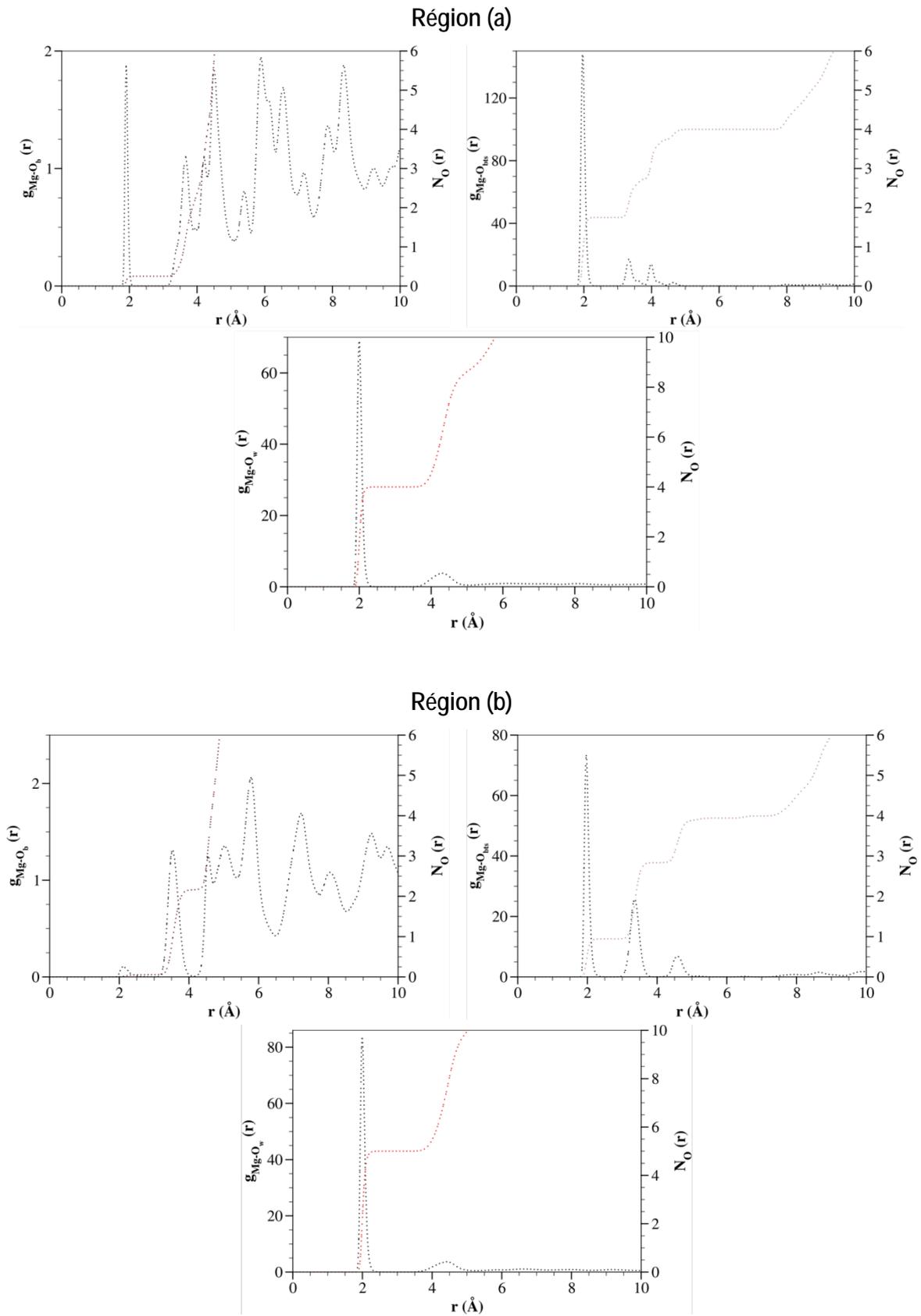


Figure 82 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Mg^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{obs}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

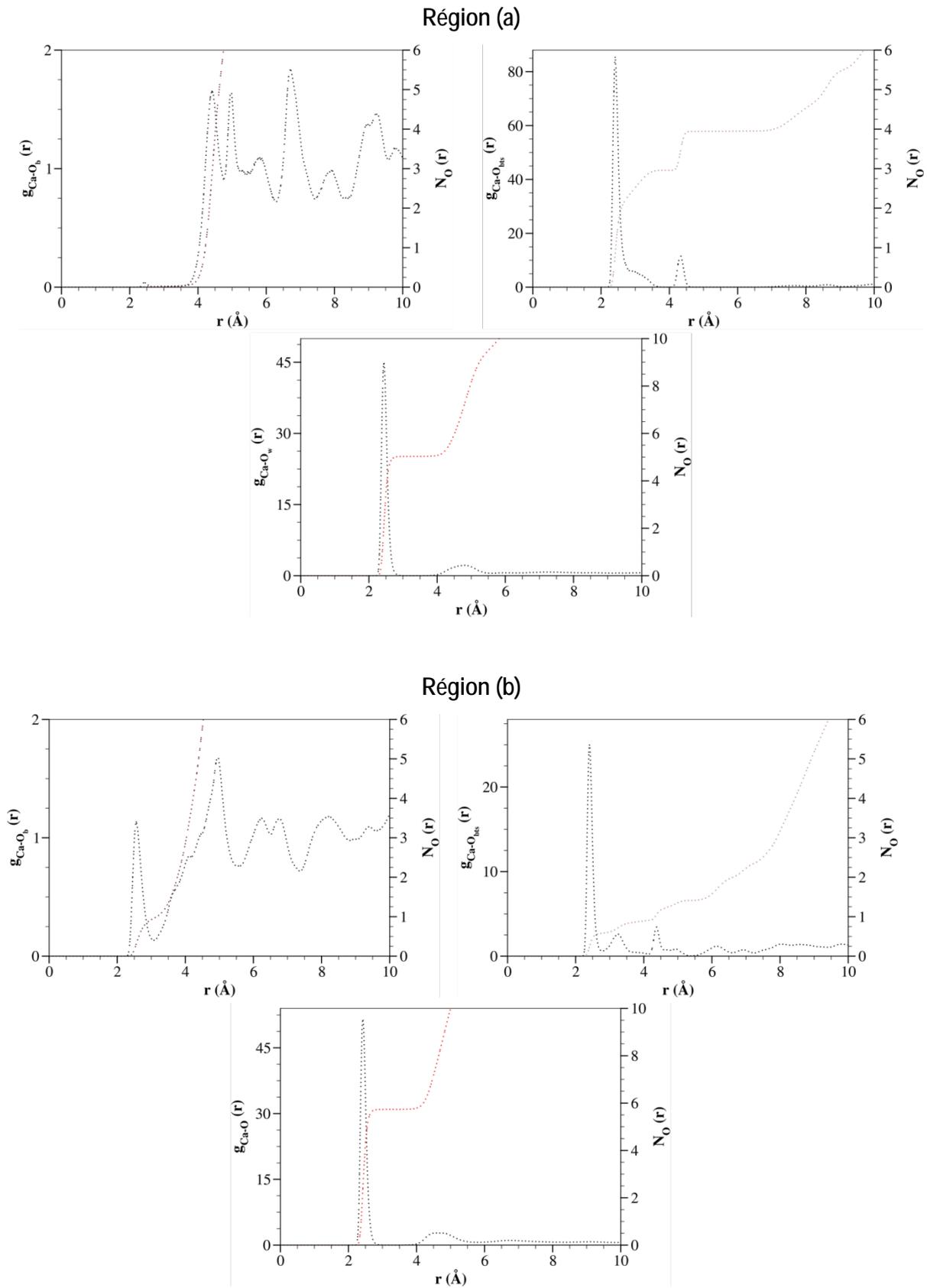


Figure 83 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Ca^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

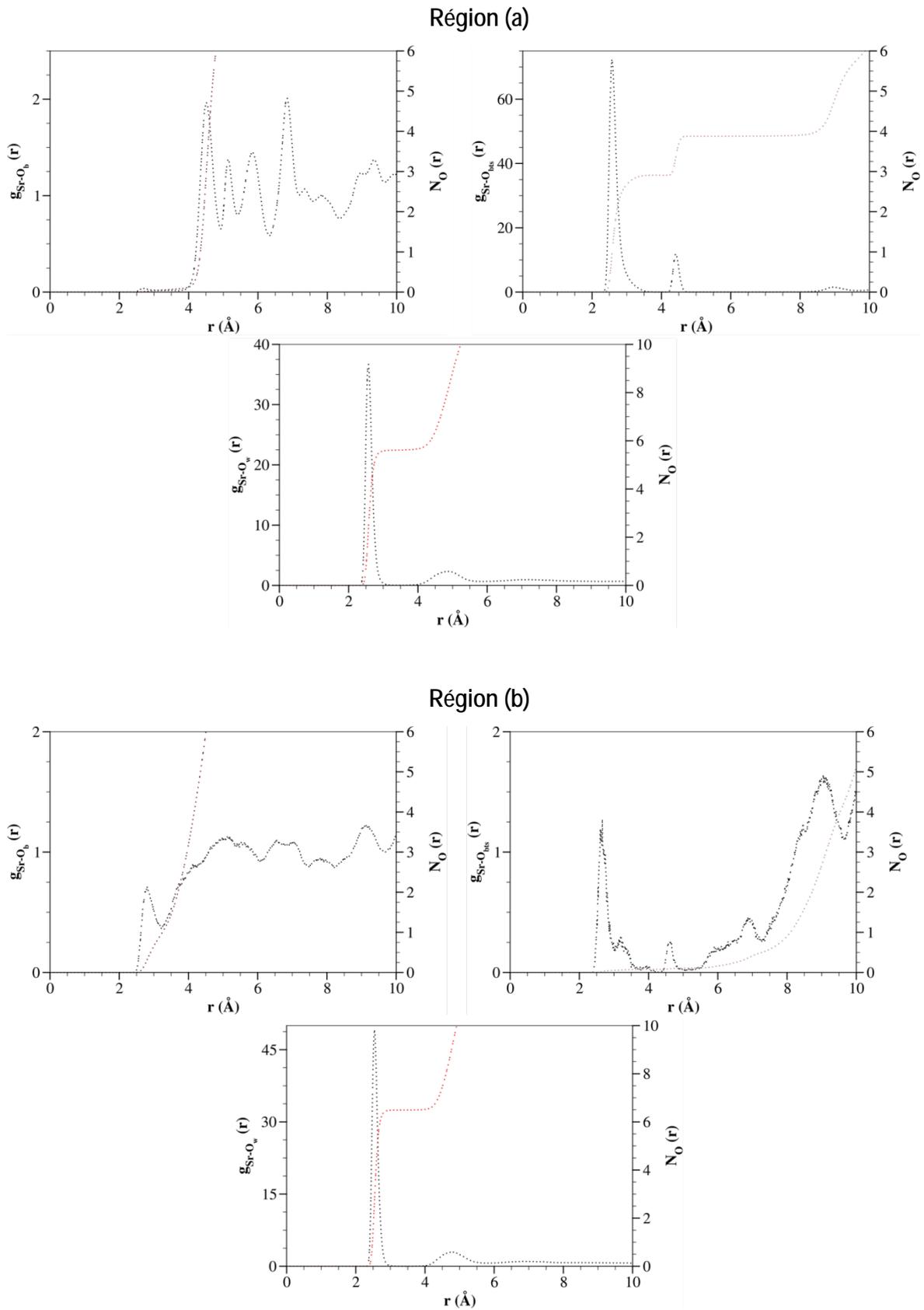


Figure 84 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Sr^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bts}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

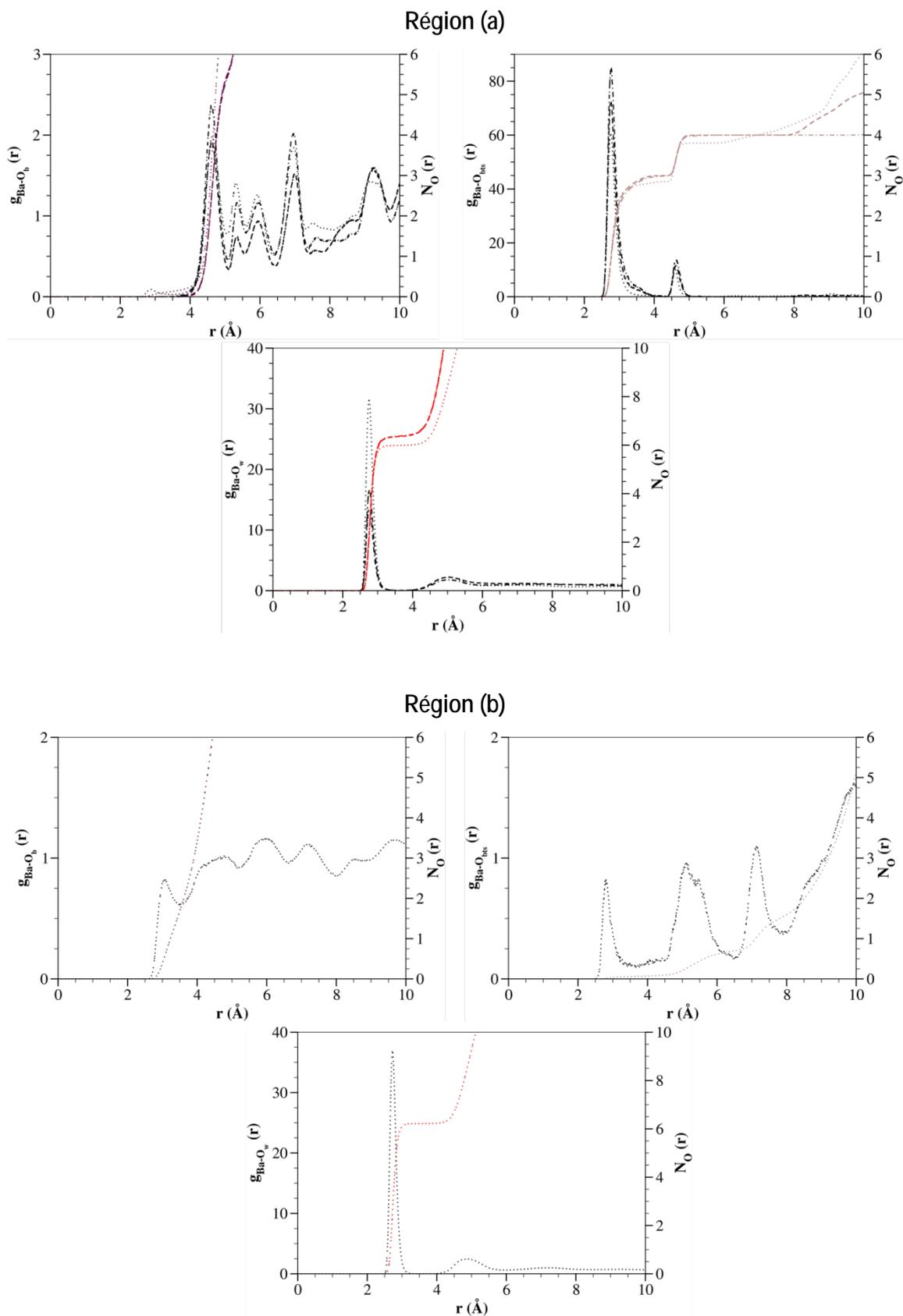


Figure 85 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Ba^{2+} des régions (a) et (b) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

Région (a)

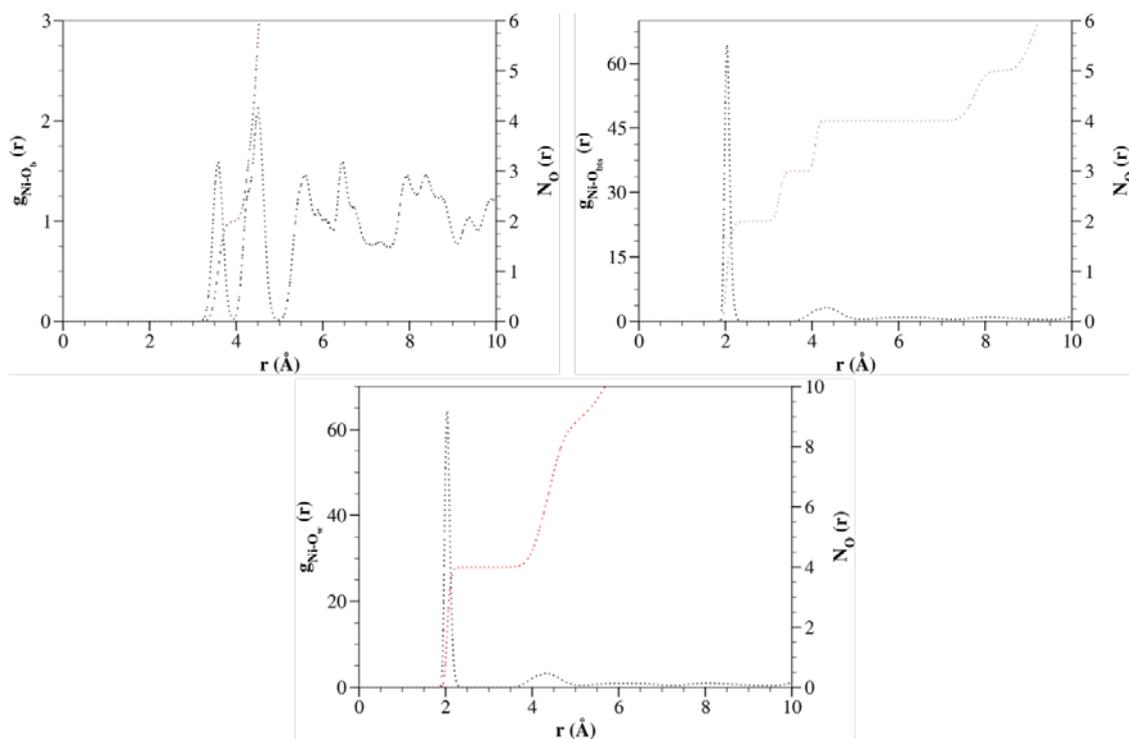


Figure 86 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions Ni²⁺ de la région (a) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

Région (a)

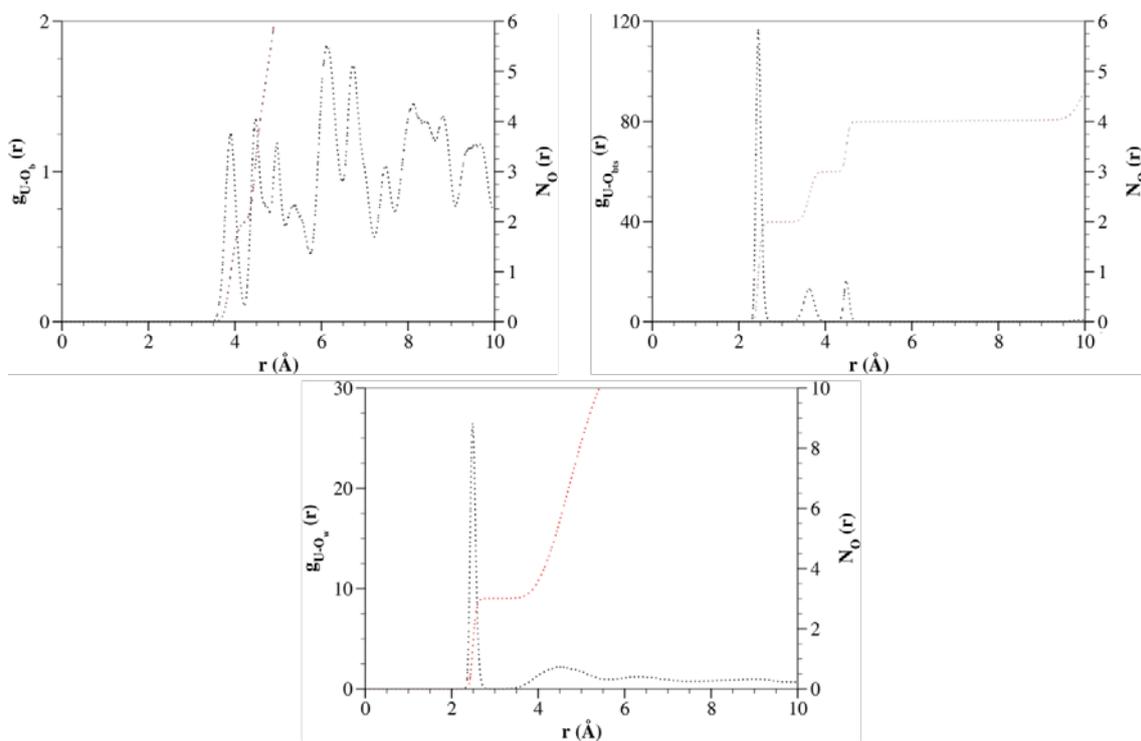


Figure 87 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les ions UO₂²⁺ de la région (a) (voir section 4.2.1), les oxygènes de la surface (O_b et O_{bis}) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Voir figure 77 pour la légende.

Discussion

L'analyse des nombres d'atomes d'oxygènes de différents types dans la première sphère de coordination permet de définir clairement les différents sites d'adsorption à la surface de la montmorillonite pour les différents cations étudiés. On observe tout d'abord qu'à l'état mono-hydraté, tous les cations étudiés montrent une certaine affinité envers les sites tétraédriques substitués. L'observation est également la même aux autres teneurs en eau pour les cations monovalents, et ces résultats sont similaires pour les trois modèles de montmorillonite étudiés. Même si les contours atomiques diffèrent plus ou moins fortement d'un modèle de montmorillonite à l'autre en fonction du cation considéré, les fonctions de distribution radiales ne sont pas affectées. En effet, on remarque dans les trois cas que les cations sont d'abord attirés par les oxygènes de la surface ayant les charges électriques les plus élevées. Ceci suggère probablement que lorsque les positions des substitutions sont modifiées dans les feuillets tétraédriques, les cations interfoliaires se déplacent à la surface de l'argile pour occuper les sites d'adsorption situés autour de ces nouvelles positions.

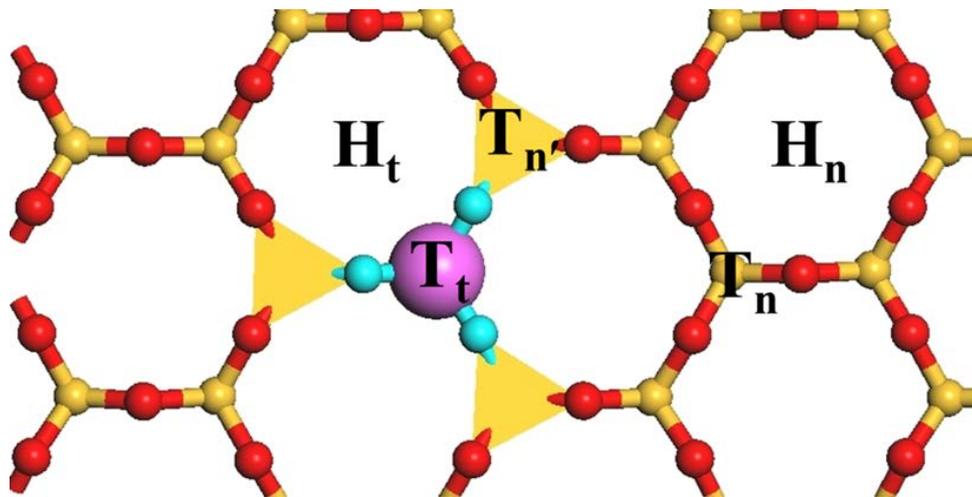


Figure 88 : Illustration des différents sites d'adsorption à la surface de l'argile : Site hexagonal adjacent à une substitution tétraédrique (H_t), autre site hexagonal (H_n), site triangulaire substitué (T_t), site triangulaire à côté d'un site triangulaire substitué (T_n'), et autre site triangulaire (T_n).

Les nombres de coordination calculés montrent également que les complexes à sphère interne dans le cas des ions K^+ , Rb^+ , et Cs^+ occupent deux types de sites à la surface de la montmorillonite, comme cela a déjà été démontré dans des travaux antérieurs à la surface de divers minéraux (Weiss *et al.*, 1990; Kim et James Kirkpatrick, 1997; Ebina *et al.*, 1999; Sposito *et al.*, 1999; Sutton et Sposito,

2001; Bostick *et al.*, 2002; Skipper *et al.*, 2006). Il s'agit notamment des cavités hexagonales (H_t et H_n) et des sites triangulaires (voir figure 88). Dans des études précédentes effectuées avec le césium dans la montmorillonite, Smith (1998) a également considéré des cavités hexagonales appelées H_o , situées au-dessus d'une substitution octaédrique. Toutefois, ses résultats ont permis d'établir que l'adsorption des ions Cs^+ ne se fait pas de manière sélective dans les cavités H_o . Ce cas n'a donc pas été considéré dans la détermination des sites d'adsorption.

Même si les distances cation- O_{bts} sont plus courtes avec les ions K^+ , Rb^+ et Cs^+ , le nombre d'atomes O_b dans leur sphère de coordination est beaucoup plus élevé que celui des atomes O_{bts} . Ceci s'explique aisément par le fait que les substitutions tétraédriques conduisant à la présence d'atomes O_{bts} sont assez rares à la surface de la montmorillonite. En effet, dans les modèles utilisés dans ce travail, 1/60 atome à la surface de l'argile est de type O_{bts} . Par conséquent, en considérant les 12 ions Cs^+ dans chaque espace interfoliaire, 6 de ces cations peuvent potentiellement s'adsorber sur chaque surface et ont donc beaucoup plus de chances d'être liés à un atome O_b plutôt qu'à un atome O_{bts} . Les nombres de coordination calculés dans la région (a) bien qu'indiquant une corrélation avec les sites H_t , constituent en réalité la moyenne des différents cas que l'on peut observer à la surface, et pour lesquels le nombre de sites H_n est bien plus élevé.

Les contributions des atomes O_b et O_{bts} à la première sphère de coordination des ions K^+ , Rb^+ , et Cs^+ dans la région (b) montrent que ces derniers sont adsorbés principalement aux sites T_n et, dans certains cas dans les sites T_n' (respectivement 28/32 sites T_n et 3/32 sites T_n'). Les sites T_t ne contribuent que marginalement à la coordination de ces ions à la surface de la montmorillonite. Sachant que ces cations préfèrent les sites H_t (voir Figure 88) ceux préalablement adsorbés dans ces sites empêchent d'adsorption sur les sites T_t (qui sont au nombre de 1/32 pour une surface) à proximité, notamment en raison de la taille de ces cations et les répulsions électrostatiques entre eux. Par conséquent, la petite délocalisation de charge autour des atomes de silicium ayant 2 O_b et 1 O_{bts} (sites T_n') et qui sont adjacentes aux sites T_t tétraédrique substitués, rendent les sites T_n' plus favorables pour l'adsorption et la liaison des ions K^+ , Rb^+ , et Cs^+ se trouvant dans la région (b). Les observations de ce travail sont conformes à celles de Smith (1998) et Liu *et al.* (2008) en ce qui concerne les cavités hexagonales. Toutefois, ces deux auteurs ne se sont pas intéressés aux sites T_n' . Par ailleurs, les travaux de Liu *et al.* (2008) ont permis de conclure que les sites T_t sont plus favorables que les sites T_n et T_n' , ce qui est contraire aux observations de ce travail.

Les observations expérimentales et théoriques, ainsi que les résultats de ce travail (section 4.1), indiquent que les ions Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+} préfèrent des teneurs en eau plus élevées

que celle de l'état mono-hydraté. Malgré le nombre élevé de sites non-substitués (H_n , T_n et dans une certaine mesure T_n) les annexes 7.1 et 7.2 puis 7.6 à 7.10, montrent que ces cations ne forment des complexes SI qu'avec les atomes d'oxygènes O_{bts} envers lesquels l'attraction électrique est plus forte qu'avec les atomes O_b . Certains de ces cations (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , et UO_2^{2+}) s'adsorbent donc aux extrémités des sites H_t à proximité des atomes O_{bts} (région (a)). Dans la région (b) l'adsorption a lieu aux extrémités des cavités H_n à proximité des atomes O_b pour les ions Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} . Les autres cations (Ca^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+}) occupent les sites T_t (région (a)) ou les sites H_n , à proximité de 2 atomes O_b (région (b)).

Les résultats présentés ci-dessus montrent que le nombre d'atomes dans la première sphère de coordination des cations à forte affinité ionique (Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) dans l'espace interfoliaire hydraté de la montmorillonite est similaire à celui dans le « bulk ». Pour les cations à faible affinité ionique (K^+ , Rb^+ , Cs^+), la coordination avec 6 ou 3 oxygènes de la surface et environ 5 à 6 oxygènes O_w dans la région (a) entraîne des nombres de coordination plus élevés que dans le « bulk ». Lorsqu'on quitte de la région (a) à la région (b), environ 2 oxygènes O_w sont ajoutés à la sphère de coordination des ions K^+ , Rb^+ , et Cs^+ (voir annexes 7.3 à 7.5). Ceci indique que les complexes SI des sites triangulaires ont besoin de d'oxygènes supplémentaires pour dans la première sphère de coordination afin de compenser le nombre sites vacants, par rapport à la région (a). Dans ces deux régions, les nombres de coordination de ces ions sont toujours supérieurs aux valeurs du « bulk » comme observé précédemment avec le césium (Marry *et al.*, 2002). Dans la région (c), les distances cation- O_w , et les nombres de coordination correspondants se rapprochent des valeurs du « bulk » calculées dans ce travail, et qui sont en accord avec les travaux expérimentaux ou théoriques précédents, pour le lithium (Ohtaki et Radnai, 1993; Harsányi *et al.*, 2011), le sodium (Ohtaki et Radnai, 1993; Mähler et Persson, 2012), le potassium (Ohtaki et Radnai, 1993; Mähler et Persson, 2012), le rubidium (Ohtaki et Radnai, 1993; Harsányi *et al.*, 2006;), le césium (Ohtaki et Radnai, 1993; Schwenk *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2006; Mähler et Persson, 2012), le magnésium (Bopp, 1987; Ohtaki et Radnai, 1993; Kerisit et Liu, 2010), le calcium (Bopp, 1987; Ohtaki et Radnai, 1993; Fulton *et al.*, 2003; Megyes *et al.*, 2004; Kerisit et Liu, 2010;), le strontium (Bopp, 1987; Ohtaki et Radnai, 1993; Seward *et al.*, 1999; O'Day *et al.*, 2000; Moreau *et al.*, 2002), le baryum (Ohtaki et Radnai, 1993), le nickel (Ohtaki et Radnai, 1993), et l'uranyle (Aaberg *et al.*, 1983; Allen *et al.*, 1997; Chisholm-Brause *et al.*, 1994; Thompson *et al.*, 1997; Hennig *et al.*, 2005; Kerisit et Liu, 2010; Neufeind *et al.*, 2004) antérieurs.

Comme mentionné plus haut, les travaux antérieurs n'ont pas fait de distinction entre les différents oxygènes de la surface de l'argile. Cependant, toutes les distances cation- O_{argile} calculées

dans ce travail sont conformes aux valeurs déterminées précédemment pour le sodium (Marry *et al.*, 2002; Kosakowski *et al.*, 2008), et le césium (Sutton et Sposito, 2001; Marry *et al.*, 2002; Kosakowski *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008) dans la montmorillonite, et pour le strontium dans la kaolinite et la silice amorphe (Sahai *et al.*, 2000).

Conclusion

Le calcul des fonctions de distribution radiales et des nombres d'atomes d'oxygène de chaque type (O_b , O_{bts} , O_w) dans la première sphère de coordination des ions permet de mieux définir les différents sites d'adsorption des cations étudiés à la surface de l'argile. Tous les cations étudiés montrent une affinité envers les sites tétraédriques substitués. Cependant, les résultats obtenus montrent que les cations Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , et UO_2^{2+} occupent les extrémités des sites H_t ou H_n (figure 88), en s'attachant à 2 atomes O_b ou O_{bts} . Les cations Ca^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+} occupent les sites T_t , ou les extrémités des sites H_n , tout en demeurant à proximité de deux atomes O_b . Avec ces cations, les oxygènes des molécules d'eau s'insèrent alors dans les vides des cavités hexagonales pour compléter la sphère d'hydratation, comme on a pu le voir avec les contours atomiques (section 4.2.2). On constate aussi qu'en raison de leurs affinités ioniques élevées, les cations évoqués ci-dessus ont tendance à garder le même nombre d'atomes d'oxygènes dans leur première sphère d'hydratation pour les trois types de complexes formés à la surface de l'argile (annexes 7.1 et 7.2). Les ions K^+ , Rb^+ , et Cs^+ occupent les sites H_t , H_n , T_n et T_n' . Les résultats obtenus sont semblables pour les trois modèles de montmorillonite étudiés.

4.3 Mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire

Les coefficients de diffusion (en trois dimensions) des cations et des molécules d'eau ont été déterminés selon l'équation (33), séparément dans les régions représentées sur les distributions atomiques (section 4.2.1), et dans tout l'espace interfoliaire. Les régions (a) et (b) ont été fusionnées puisque l'analyse de la structure des ions dans l'espace interfoliaire a clairement montré ces deux régions constituent le domaine où on retrouve les complexes SI. Pour le calcul des carré des déplacement moyens (équation (33)) dans chaque région, seuls les atomes restant dans cette région dans l'intervalle de temps 0 et t ont été pris en compte (Rotenberg *et al.*, 2010).

Les coefficients de diffusion absolus, déterminés à l'aide de l'équation (33) sont utilisés pour comparer les résultats obtenus avec les trois modèles développés et utilisés dans ce travail. Pour

comparer les valeurs de ce travail à celles disponibles dans la littérature, les coefficients de diffusion relatifs (équation (34)) sont utilisés. Dans certains cas, les coefficients de diffusion disponibles sont calculés en 3 dimensions comme c'est le cas dans ce travail. Pour les comparer à celles de ce travail, ces valeurs sont alors simplement divisées par le coefficient de diffusion des espèces concernées dans le « bulk » correspondant au champ de force utilisé pour les travaux sont théoriques. Dans le cas des résultats expérimentaux, les valeurs sont divisées par les coefficients expérimentaux de diffusion dans l'eau. Dans d'autres cas, les données de la littérature fournissent les coefficients de diffusion en 2 dimensions. Les valeurs en trois dimensions correspondantes sont alors déduites, en utilisant l'équation (35) et les valeurs obtenues utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion relatifs.

$$D_{xyz} = \frac{2}{3} D_{xy} \quad (35)$$

Les coefficients de diffusions dans le « bulk » utilisés dans ce travail pour calculer les coefficients de diffusion relatifs sont donnés dans les tableaux 17 et 18. Ils ont été déterminés selon la procédure décrite à la section 3.3.5. Les coefficients de diffusion des cations dans l'eau obtenus dans ce travail reproduisent bien les valeurs expérimentales à 298 K. Le baryum présente la plus large déviation par rapport à la valeur expérimentale (27%). Pour les autres la marge d'erreur est généralement en dessous de 10%, sauf avec le rubidium (16%), le calcium, le magnésium, et le strontium (13%), et enfin l'uranyle (18%). Les coefficients de diffusions déterminées pour l'eau sont entre 16% et 36% supérieurs à la valeur expérimentale.

Les distributions atomiques présentées à la section 4.2.1 montrent qu'on observe par toujours le même nombre de pics avec les trois modèles de montmorillonite étudiés. C'est la raison pour laquelle certains points des figures 89 à 99 ne sont représentés que pour 1 ou 2 de ces modèles. Pour tous les systèmes étudiés et les différentes régions considérées, on observe comme dans les travaux antérieurs que les coefficients de diffusion de l'eau augmentent lorsque la teneur en eau augmente dans l'espace interfoliaire. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire accroît la mobilité des cations étudiés dans les différentes régions. Pour tous les systèmes étudiés, le nombre de molécules d'eau est bien plus élevé que le nombre de cations, et ceci se reflète dans les incertitudes calculées qui sont plus grandes pour les cations que pour les molécules d'eau.

$D_{\text{bulk}} \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		
cation	Ce travail	Expérience ^{1,2}
Li ⁺	10 ± 1	10,30
Na ⁺	14 ± 2	13,34
K ⁺	22 ± 1	19,57
Rb ⁺	24 ± 3	20,72
Cs ⁺	21 ± 4	20,56
Mg ²⁺	6 ± 1	7,06
Ca ²⁺	7 ± 1	7,92
Sr ²⁺	7 ± 2	7,91
Ba ²⁺	11 ± 2	8,47
Ni ²⁺	6 ± 1	6,79
UO ₂ ²⁺	5 ± 2	4,26

Tableau 17 : Coefficients de diffusion des ions dans le bulk à 298 K. Les valeurs déterminées dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau sont comparées aux valeurs expérimentales. ¹(Flury et Gimmi, 2002) ; ²(Yuan-Hui et Gregory, 1974).

$D_{\text{bulk}} \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		
eau	Ce travail (modèle SPC flexible de l'eau)	Expérience ¹
H ₂ O (Li ⁺)	28 ± 1	23
H ₂ O (Na ⁺)	30 ± 1	
H ₂ O (K ⁺)	30 ± 1	
H ₂ O (Rb ⁺)	31 ± 1	
H ₂ O (Cs ⁺)	31 ± 1	
H ₂ O (Mg ²⁺)	27 ± 1	
H ₂ O (Ca ²⁺)	27 ± 1	
H ₂ O (Sr ²⁺)	28 ± 1	
H ₂ O (Ba ²⁺)	29 ± 1	
H ₂ O (Ni ²⁺)	28 ± 1	
H ₂ O (UO ₂ ²⁺)	26 ± 1	

Tableau 18 : Coefficients de diffusion de l'eau dans le bulk à 298 K pour les systèmes correspondant à chaque cation étudié. Les valeurs déterminées dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau sont comparées aux valeurs expérimentales. ¹ (Mills, 1973).

Cations monovalents

Lithium

Les coefficients de diffusion tridimensionnels sont présentés pour le lithium et les molécules d'eau à la figure 89 pour les régions (a) et (b) d'une part, et la région (c) d'autre part, et en fonction du degré d'hydratation de la montmorillonite. Les ions Li^+ des régions (a) et (b) sont moins mobiles que ceux de la région (c), dans laquelle le coefficient de diffusion maximal observé est d'environ $8 \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'état tri-hydraté, une valeur proche de celle calculée dans le « bulk » ($9,94 \text{ m}^2/\text{s}$). Les molécules d'eau sont également plus mobiles dans la région (c) que dans les régions (a) et (b). Le coefficient de diffusion de l'eau est doublé à l'état tétra-hydraté avec le modèle Uni quand on passe des régions (a) et (b) à la région (c). L'augmentation de la mobilité de l'eau entre les deux régions est cependant plus faible que celle des ions Li^+ . Le tableau 19 montre un bon accord entre les coefficients de diffusion relatifs calculés dans ce travail et ceux de la littérature, notamment pour ce qui est des valeurs correspondant à l'eau. Ce tableau suggère par ailleurs que la mobilité des ions Li^+ est presque réduite aux $3/4$ dans l'espace interfoliaire tétra-hydraté de la montmorillonite, et au $1/100$ à l'état mono-hydraté.

La comparaison des résultats obtenus avec les trois modèles de montmorillonite fait ressortir des dissemblances qui varient en fonction de l'état d'hydratation, et de manière non systématique. On note aussi par ailleurs que les disparités entre les trois modèles sont plus faibles avec les coefficients de diffusion de l'eau qu'avec ceux des ions Li^+ .

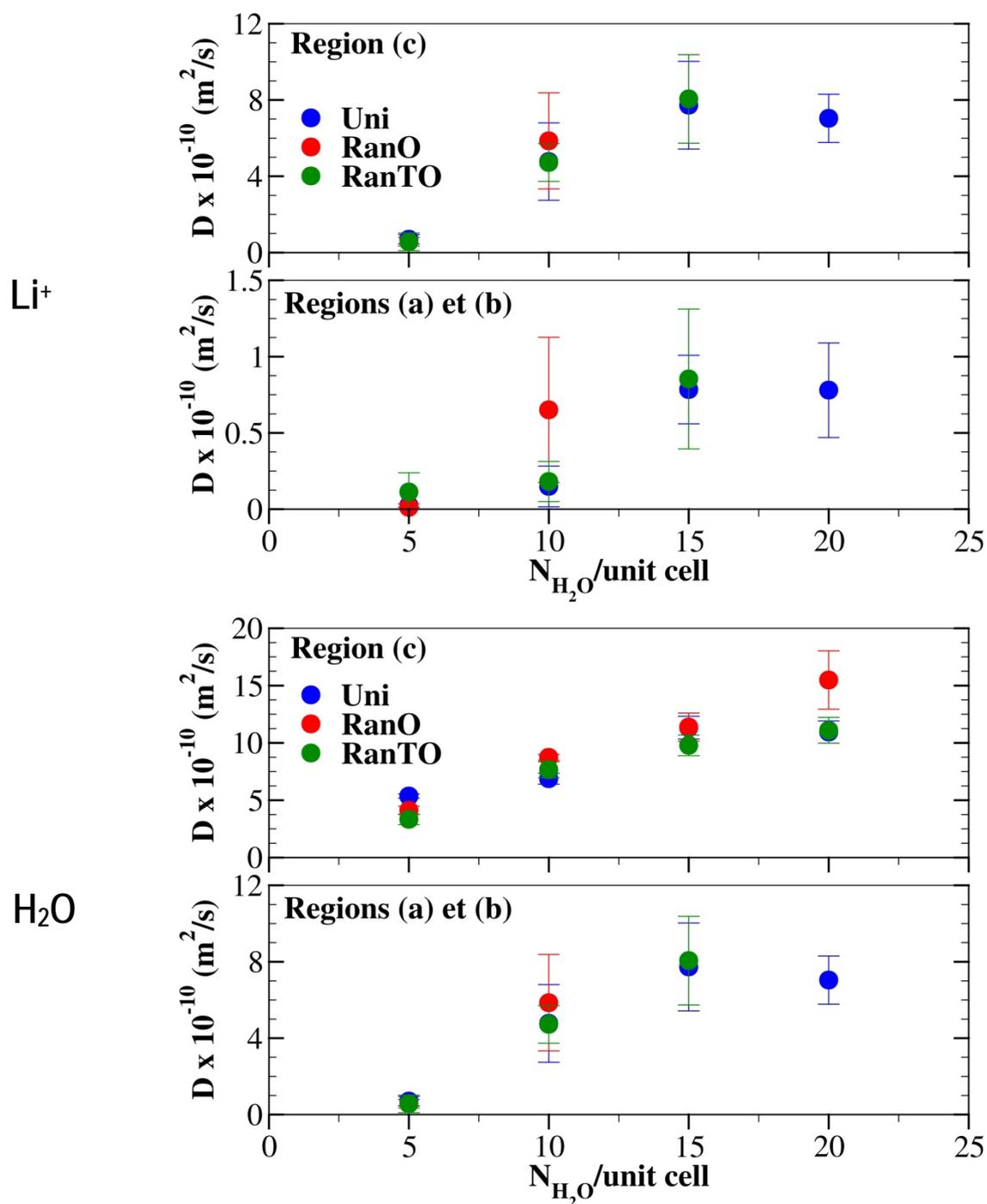


Figure 89 : Coefficients de diffusion du lithium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Li ⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,01 - 0,02	0,08 - 0,15
	Autres simulations	0,01 ¹ 0,04 ²	0,10 ¹
	Expérience	0,14 ³	0,17 ⁴
Bi-hydraté	Ce travail	0,19 - 0,30	0,26 - 0,32
	Autres simulations	0,10 ¹	0,26 ¹
	Expérience		0,30 ⁴
Tri-hydraté	Ce travail	0,37 - 0,45	0,43
	Autres simulations	0,29 ¹	0,45 ¹
	Expérience		0,43 ⁴
Tétra-hydraté	Ce travail	0,53 - 0,75	0,49 - 0,62

Tableau 19 : Coefficients de diffusion relatifs du lithium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ² (Chang *et al.*, 1998) ; ³ (Nye, 1979) ; ⁴ (Cebula, 1981).

Sodium

Comme avec le lithium, les ions Na⁺ sont plus mobiles dans la région (c) comparé aux régions (a) et (b). Toutefois, on peut clairement observer dans ces régions que le coefficient de diffusion des ions Na⁺ ne varie pas beaucoup. Ce dernier oscille entre 0 et 2×10^{-10} m²/s dans les régions (a) et (b), et entre 2 et 6×10^{-10} m²/s dans la région (c), pour laquelle les coefficients de diffusion ne croissent pas de façon monotone comme dans le cas du lithium. L'observation est aussi la même avec les molécules d'eau toujours dans la région (c). Dans cette région, les coefficients de diffusion maximaux observés pour les ions Na⁺ et les molécules d'eau à l'état tétra-hydraté sont environ 2 fois inférieurs aux valeurs du « bulk » (tableaux 17 et 18). Ceux de la région (a) demeurent 7 fois moins élevés que les valeurs du « bulk ». Les coefficients de diffusion relatifs déterminés avec le sodium sont comparés aux valeurs de la littérature dans le tableau 20. Les valeurs calculées dans ce travail à l'état mono-hydraté sont très proches de certains des résultats expérimentaux (Molera et Eriksen, 2002; Melkior *et al.*, 2009) présentés au tableau 20. La mobilité des ions Na⁺ est retardée d'environ 2 fois dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite à l'état tétra-hydraté.

Les trois modèles de montmorillonite présentent également des différences qui changent en fonction de l'état d'hydratation, mais toujours de façon aléatoire. Néanmoins, on peut observer que les

différence entre les trois modèles sont plus définies dans le cas du sodium qu'avec le lithium, aussi bien avec les coefficients de diffusion des ions Na^+ que ceux de l'eau dans la région (c).

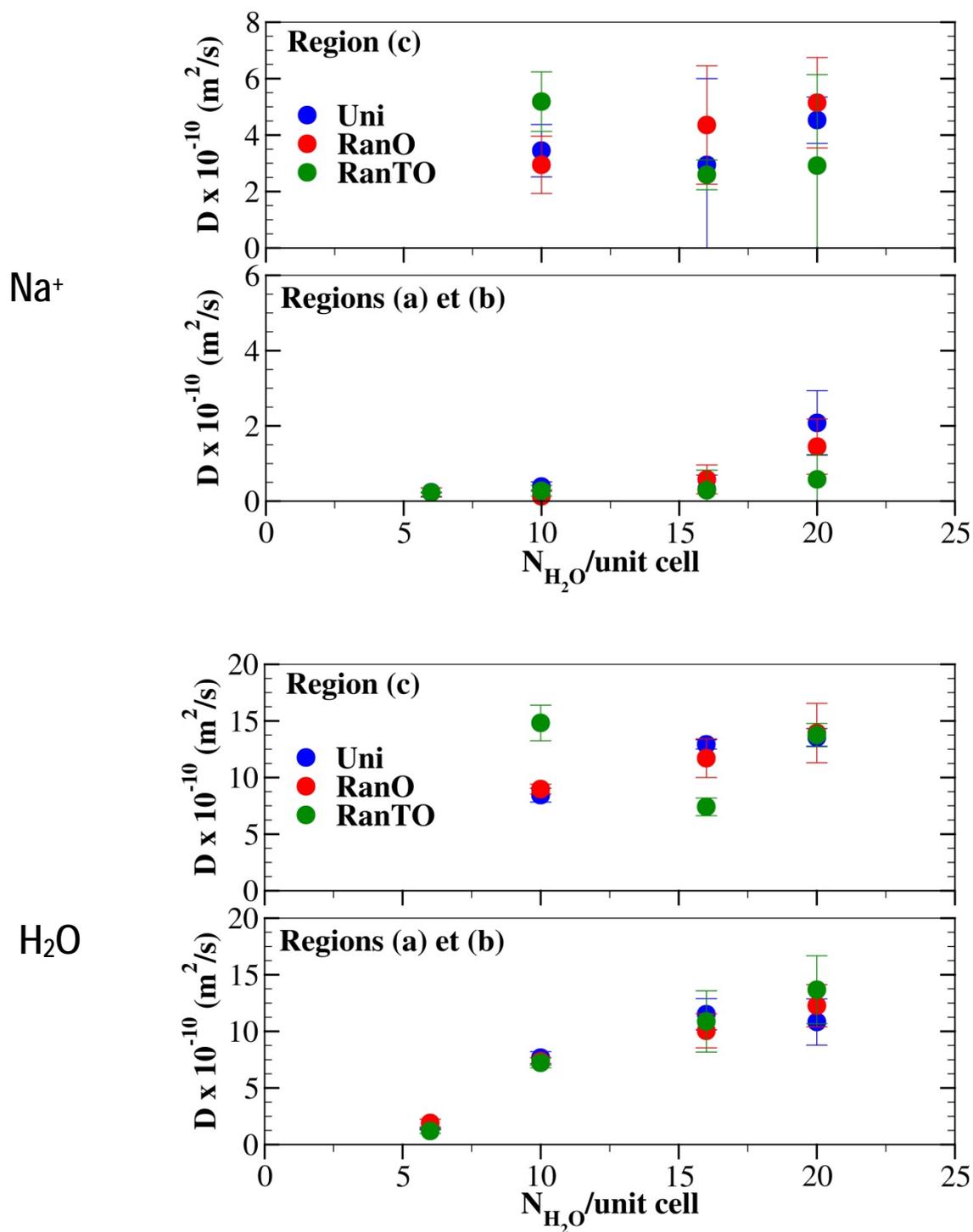


Figure 90 : Coefficients de diffusion du sodium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Na ⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,02 - 0,03	0,05 - 0,06
	Autres simulations	0,03 - 0,05 ¹	0,06 - 0,08 ¹
		0,08 - 0,16 ²	0,10 - 0,18 ²
0,003 - 0,01 ³		0,03 - 0,04 ³	
0,005 ⁴		0,09 ⁴	
0,03		0,05 ⁹	
Expérience	≤ 0,004 ⁵		
	≤ 0,03 ⁶ 0,04 - 0,07 ⁸		
Bi-hydraté	Ce travail	0,14 - 0,18	0,25 - 0,30
	Autres simulations	0,33 - 0,35 ²	0,36 - 0,39 ²
		0,53 ⁸	
		0,41 - 0,49 ⁷	0,42 ⁷
		0,10 - 0,14 ³	0,17 - 0,18 ³
		0,14 ⁴	0,31 ⁴
0,21 ⁹		0,25 ⁹	
Tri-hydraté	Ce travail	0,28 - 0,33	0,42 - 0,47
	Autres simulations	0,41 - 0,47 ²	0,48 - 0,54 ²
		0,19 - 0,24 ³	0,26 - 0,30 ³
		0,17 ⁴	0,45 ⁴
		0,31 ⁹	0,33 ⁹
Tétra-hydraté	Ce travail	0,34 - 0,53	0,50 - 0,53
	Autres simulations	0,65 ²	0,67 ²

Tableau 20 : Coefficients de diffusion relatifs du sodium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Marry *et al.*, 2002) ; ² (Kosakowski *et al.*, 2008) ; ³ (Bourg et Sposito, 2010) ; ⁴ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ⁵ (Calvet, 1973b) ; ⁶ (Molera et Eriksen, 2002) ; ⁷ (Marry et Turq, 2003) ; ⁸ (Melkior *et al.*, 2009) ; ⁹ (Holmboe et Bourg, 2014).

Césium

Le coefficient de diffusion des ions Cs⁺ atteint une valeur maximale proche 8 x 10⁻¹⁰ m²/s dans les régions (a) et (b), et proche de 18 x 10⁻¹⁰ m²/s dans la région (c). Ces valeurs demeurent toutefois plus faibles que la valeur du « bulk ». Les coefficients de diffusion de l'eau diffèrent très peu entre les régions (a) et (b) et la région (c) dans le cas du césium. Par ailleurs la valeur maximale atteinte pour l'eau est d'environ 18 x 10⁻¹⁰ m²/s. Les coefficients de diffusion relatifs dans le cas du potassium sont présentés dans le tableau 21. La valeur calculée pour les ions Cs⁺ à l'état mono-hydraté est diffère de 1 (Sato *et al.*, 1992b; Molera et Eriksen, 2002) ou 4 (Calvet, 1973b) ordres de grandeurs selon la source de données expérimentales. Le facteur de retardement du césium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite a une valeur maximale de 2, pour l'état le plus hydraté étudié dans ce travail.

Les différences observées précédemment entre les trois modèles avec les coefficients de diffusion de l'eau dans la région (c) avec le sodium (figure 90) sont absentes dans le cas du césium. On note aussi par ailleurs que les résultats des trois modèles sont plus dispersés dans les régions (a) et (b) pour les ions Cs^+ , et le sont moins dans la région (c).

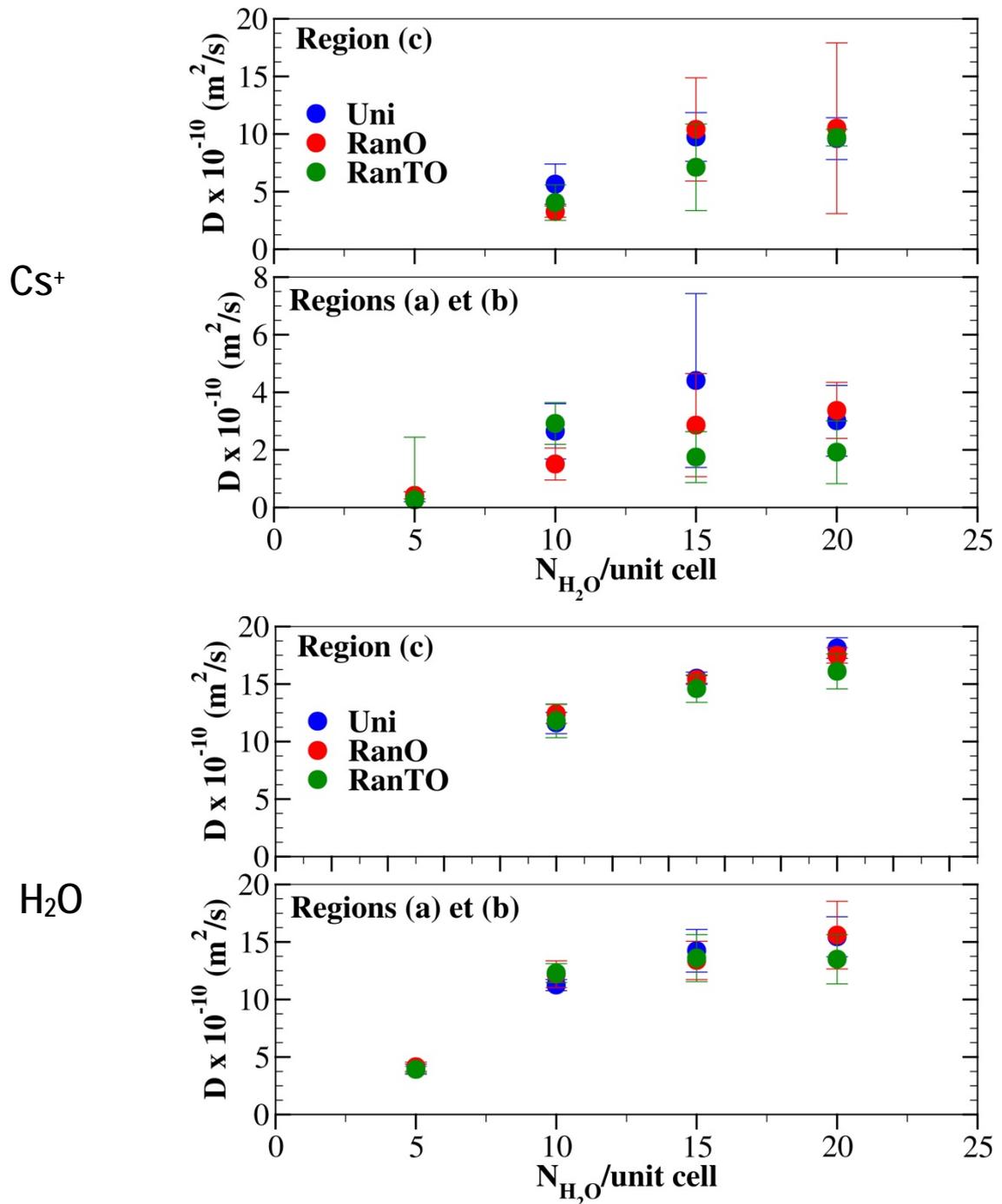


Figure 91 : Coefficients de diffusion du césium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Cs ⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,02 - 0,03	0,12 - 0,14
	Autres simulations	0,05 - 0,08 ¹	0,10 - 0,18 ³
		0,03 ²	0,16 - 0,21 ¹
0,02 - 0,07 ³		0,04 ⁴	
0,006 ⁴		0,16 ⁵	
0,01 ⁵		0,16 ²	
Expérience	≤ 4 x 10 ⁻⁶ ⁶ ≤ 0,008 ^{7,8}		
Bi-hydraté	Ce travail	0,14 - 0,19	0,38 - 0,40
	Autres simulations	0,18 - 0,25 ³	0,36 - 0,39 ³
		0,53 ⁹	0,42 ⁹
		0,03 ⁴	0,18 ⁴
		0,02 ⁵	0,42 ⁵
Tri-hydraté	Ce travail	0,31 - 0,44	0,48 - 0,52
		0,30 - 0,42 ³	0,48 - 0,54 ³
		0,05 ⁴	0,29 ⁴
		0,06 ⁵	0,69 ⁵
Tétra-hydraté	Ce travail	0,35 - 0,41	0,52 - 0,60
	Autres simulations	0,37 ³	0,67 ³

Tableau 21 : Coefficients de diffusion relatifs du césium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Marry *et al.*, 2002) ; ² (Liu *et al.*, 2008) ; ³ (Kosakowski *et al.*, 2008) ; ⁴ (Bourg et Sposito, 2010) ; ⁵ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ⁶ (Calvet, 1973b) ; ⁷ (Sato *et al.*, 1992b) ; ⁸ (Molera et Eriksen, 2002) ; ⁹(Marry et Turq, 2003).

Potassium, et rubidium

La plupart des observations faites dans le cas du césium sont valables pour le potassium et le rubidium. En effet, les coefficients de diffusion de l'eau (figures 92 et 93) diffèrent très peu entre les régions (a) et (b) et la région (c) avec ces deux cations. Avec ces deux cations, on remarque que la mobilité des ions K⁺, Rb⁺, et des molécules d'eau est environ 2 fois inférieure à celles dans le « bulk » à l'état tétra-hydraté. Les coefficients de diffusion relatifs (tableau 22) montrent une valeur 2 fois supérieur à la valeur expérimentale de Nye (1979) pour les ions K⁺ à l'état tri-hydraté. Dans le cas du rubidium, les résultats obtenus dans ce travail diffèrent de la valeur de Calvet (1973b) par deux ordres de grandeurs.

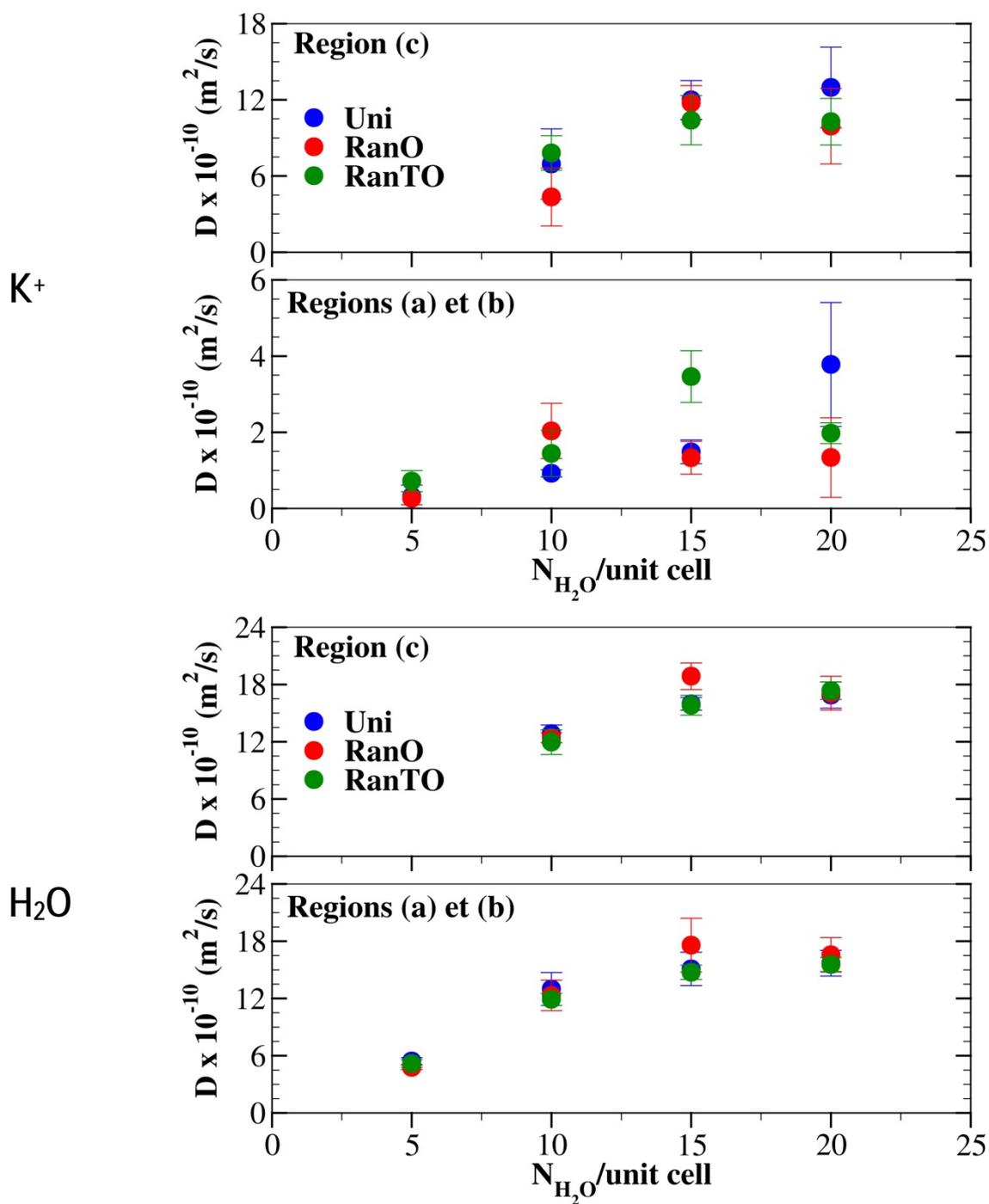


Figure 92 : Coefficients de diffusion du potassium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	K ⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,02 - 0,04	0,16 - 0,19
	Autres simulations	0,08 ¹ 0,04 ²	0,09 ¹
Bi-hydraté	Ce travail	0,17 - 0,24	0,41 - 0,43
	Autres simulations	0,14 ¹ 0,09 ²	0,30 ¹
Tri-hydraté	Ce travail	0,32 - 0,46	0,55 - 0,65
	Autres simulations	0,22 ¹	0,42 ¹
	Expérience	0,14 ³	
Tétra-hydraté	Ce travail	0,36 - 0,51	0,60

Tableau 22 : Coefficients de diffusion relatifs du potassium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ² (Chang *et al.*, 1998) ; ³ (Nye, 1979).

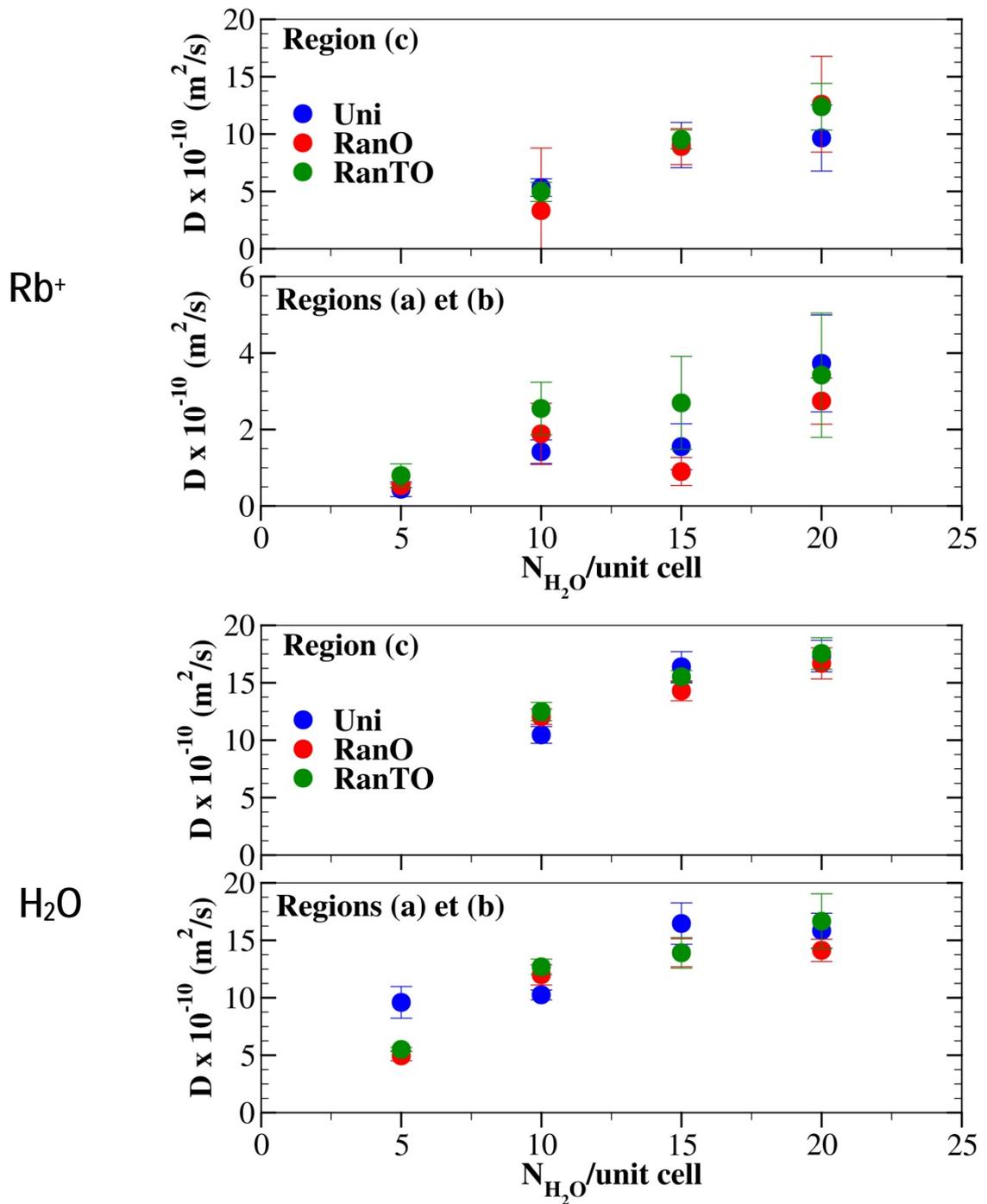


Figure 93 : Coefficients de diffusion du rubidium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Rb ⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,03 - 0,05	0,16 - 0,30
	Autres simulations	0,02 ¹ 0,04 ²	0,12 ¹
	Expérience	≤ 0,0001 ²	
Bi-hydraté	Ce travail	0,12 - 0,17	0,34 - 0,41
	Autres simulations	0,02 ¹	0,43 ¹
Tri-hydraté	Ce travail	0,24 - 0,32	0,49 - 0,53
	Autres simulations	0,20 ¹	0,61 ¹
Tétra-hydraté	Ce travail	0,33 - 0,44	0,55 - 0,59

Tableau 23 : Coefficients de diffusion relatifs du rubidium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ² (Calvet, 1973b).

Cations divalents

Calcium

Dans le cas du calcium (figure 95), on observe que les trois modèles de montmorillonite donnent des coefficients de diffusion des ions Ca²⁺ quasiment identiques à l'état mono-hydraté dans les régions (a) et (b). Dans les mêmes régions, les coefficients obtenus pour l'eau présente des écarts plus visibles. Le coefficient de diffusion relatif calculé (tableau 25) pour les ions Ca²⁺ à l'état bi-hydraté est entre 5 et 10 fois supérieur à la valeur reportée par Calvet (1973b).

Magnésium

Les coefficients de diffusion calculés dans le cas du magnésium (annexes 8.1 et 8.2) montrent des légers écarts entre les trois modèles de montmorillonite étudiés, aussi bien pour les ions Mg²⁺ que pour l'eau. Ces écarts se réduisent lorsqu'on passe des régions (a) et (b) à la région (c), et lorsque la teneur en eau augmente dans la région (c). L'annexe 8.2 permet de relever que la mobilité des ions Mg²⁺ et des molécules d'eau sont respectivement réduite de 1/5 et de 2/5 dans la montmorillonite à l'état tri-hydraté.

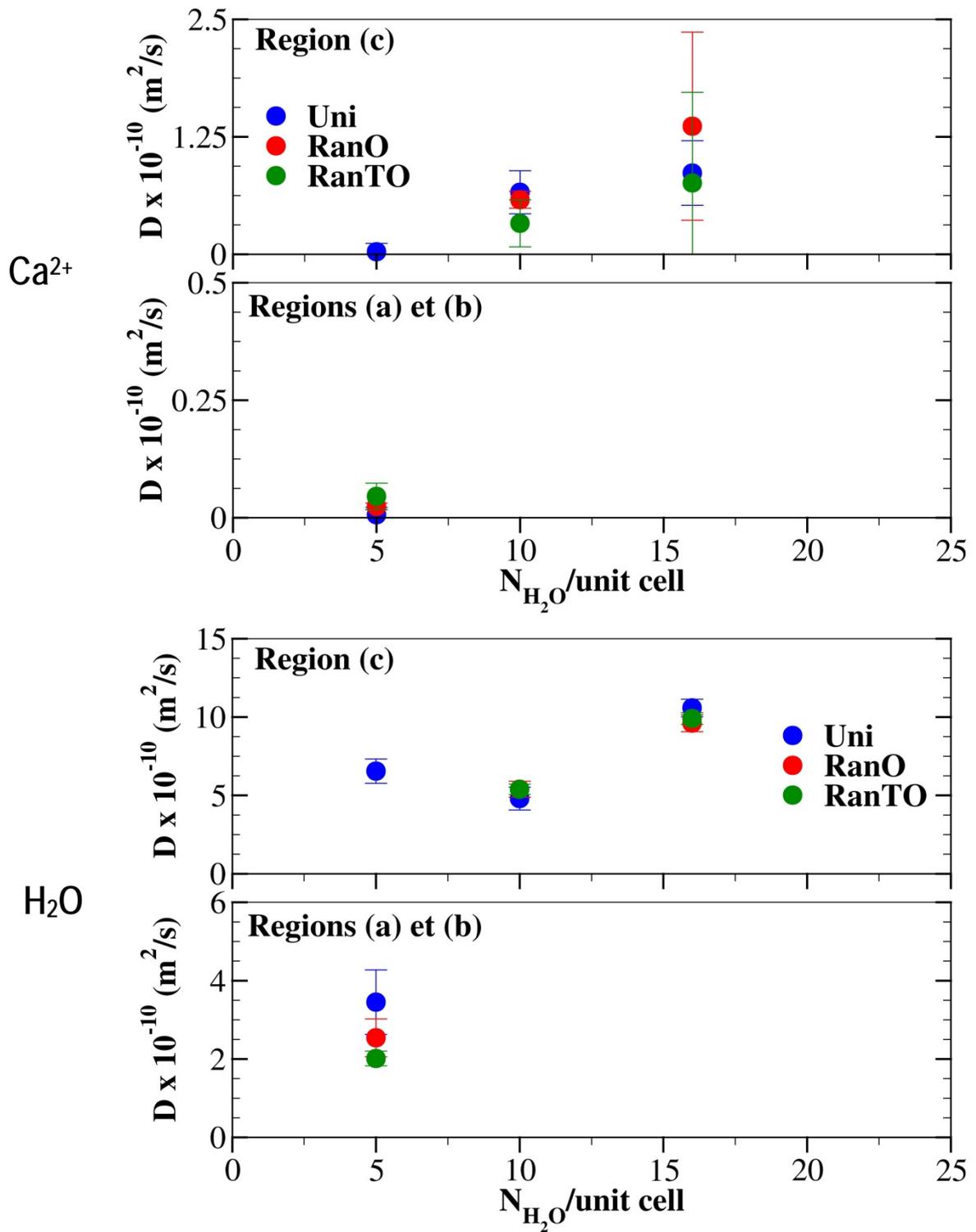


Figure 94 : Coefficients de diffusion du calcium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Ca ²⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,003 - 0,007	0,09 - 0,18
	Autres simulations	0,004 ¹	0,14 ¹
Bi-hydraté	Ce travail	0,05 - 0,10	0,21
	Autres simulations	0,12 ¹	0,25 ¹
	Expérience	≤ 0,01 ²	
Tri-hydraté	Ce travail	0,19 - 0,42	0,39 - 0,41
	Autres simulations	0,19 ¹	0,43 ¹

Tableau 24 : Coefficients de diffusion relatifs du calcium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ² (Calvet, 1973b).

Strontium et baryum

Pour les états d'hydratation où on a observé le même nombre de pics de distribution atomique, les coefficients de diffusion de l'eau et des ions Sr²⁺ et Ba²⁺ dans les trois modèles de montmorillonite étudiés ne présentent que de légères différences. Les mobilités de ces deux ions sont respectivement réduites de 1/5 et de 3/10 à l'état tétra-hydraté dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Les résultats obtenus dans ce travail avec le strontium sont proches des valeurs expérimentales reportées par Sato *et al.* (1992b) mais différent d'un ordre de grandeur par rapport aux résultats de Molera et Eriksen (2002).

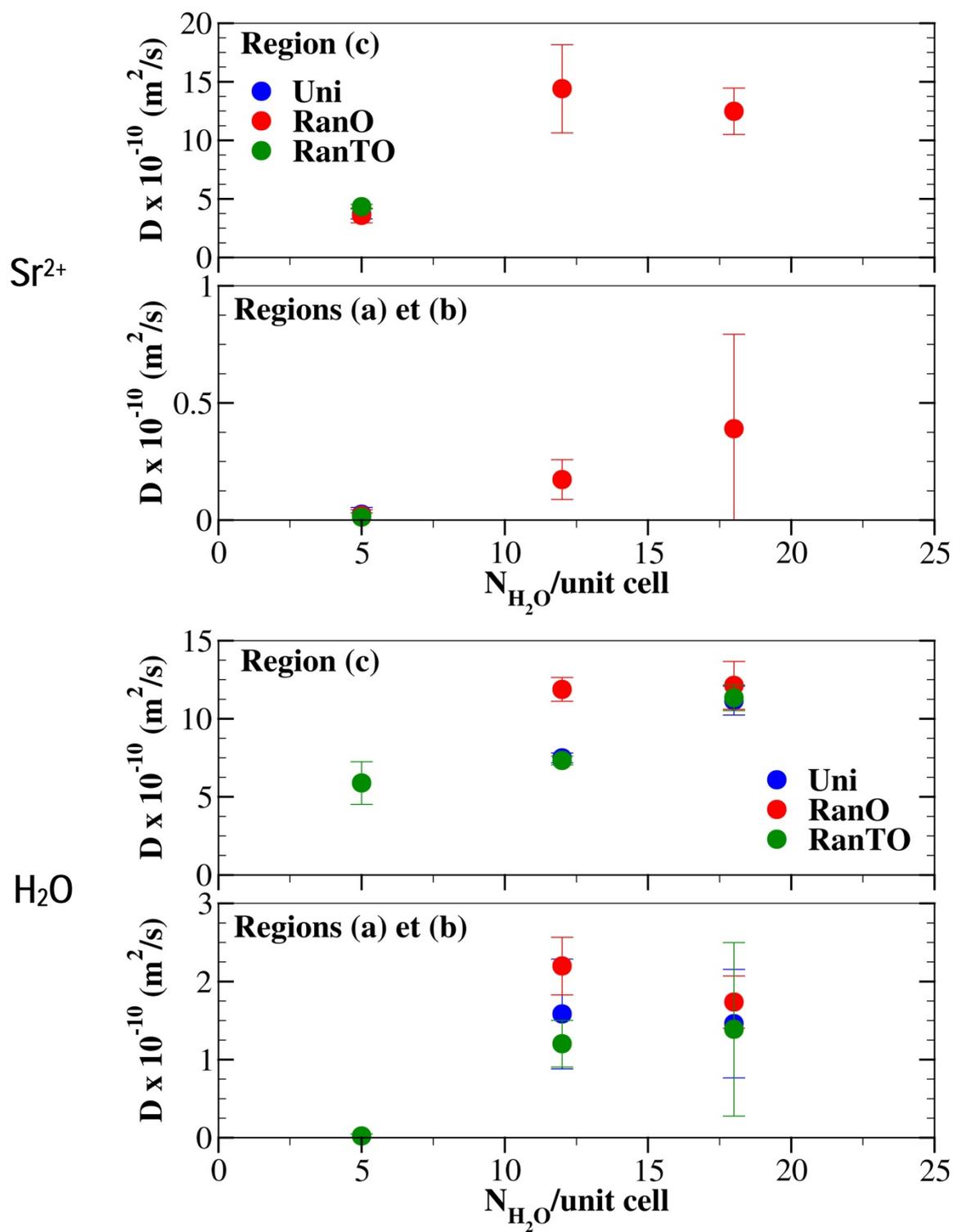


Figure 95 : Coefficients de diffusion du strontium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Sr ²⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,003 - 0,007	0,09 - 0,18
	Autres simulations	0,0007 ¹	0,04 ¹
	Expérience	0,01 - 0,05 ² 0,006 - 0,06 ³	
Bi-hydraté	Ce travail	0,05 - 0,10	0,21
	Autres simulations	0,03 - 0,09 ¹	0,18 ¹
Tétra-hydraté	Ce travail	0,19 - 0,42	0,39 - 0,41
	Autres simulations	0,05 - 0,19 ¹ (tri-hydraté)	0,26 - 0,30 ¹ (tri-hydraté)

Tableau 25 : Coefficients de diffusion relatifs du strontium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. ¹ (Bourg et Sposito, 2010) ; ² (Molera et Eriksen, 2002) ; ³ (Sato et al., 1992b).

Nickel et Uranyle

Seul le modèle RanTO a été utilisé pour déterminer les coefficients de diffusion de ces deux ions dans la montmorillonite. On peut donc observer sur la figure 98 que le coefficient de diffusion des ions Ni²⁺ ne varie presque pas lorsqu'on passe de l'état mono-hydraté à l'état tri-hydraté et demeure largement inférieure (1/6) à la valeur déterminée dans le « bulk ». A la figure 99, on note que la mobilité des ions UO₂²⁺ est presque doublée entre l'état mono-hydraté et l'état tétra-hydraté dans la région (c). Les tableaux 28 et 29 permettent de déduire que les mobilités de ces deux cations sont réduites de moitié (UO₂²⁺) et au 1/7 (Ni²⁺).

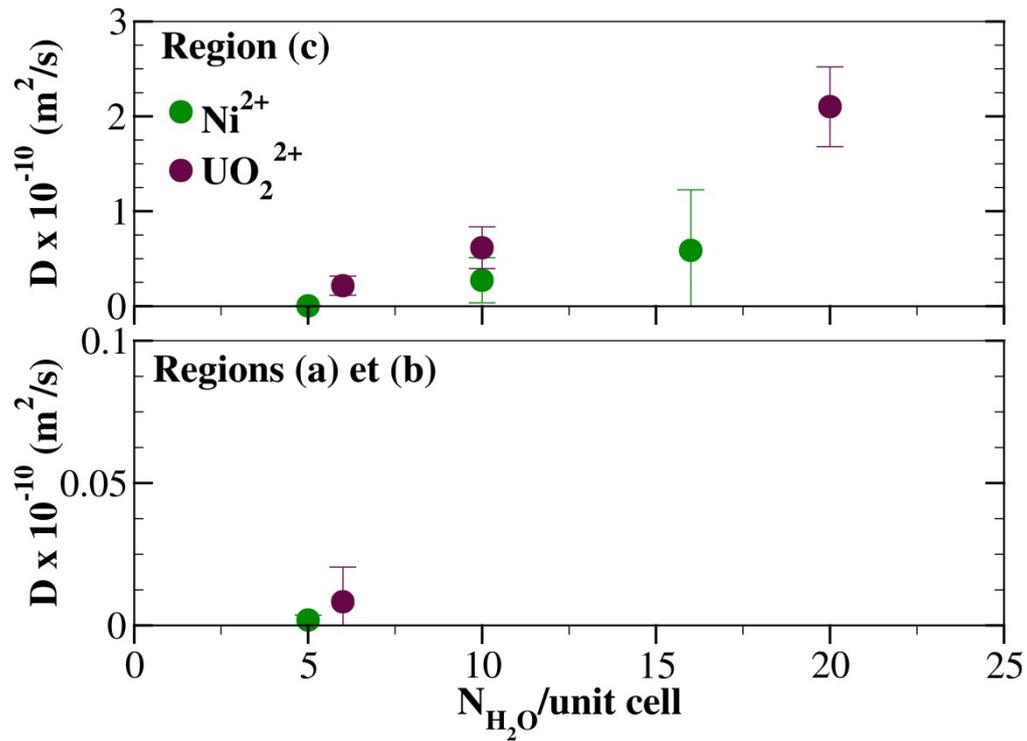


Figure 96 : Coefficients de diffusion du nickel et de l'uranyle calculés avec le modèle RanTO, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Ni^{2+}	H_2O
Mono-hydraté	Ce travail	0,0005	0,13
	Autres simulations	0,007 [†]	0,11 [†]
Bi-hydraté	Ce travail	0,05	0,18
	Autres simulations	0,04 [†]	0,26 [†]
Tri-hydraté	Ce travail	0,25	0,38
	Autres simulations	0,14 [†]	0,44 [†]

Tableau 26 : Coefficients de diffusion relatifs du nickel et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. [†] (Zheng et Zaoui, 2011).

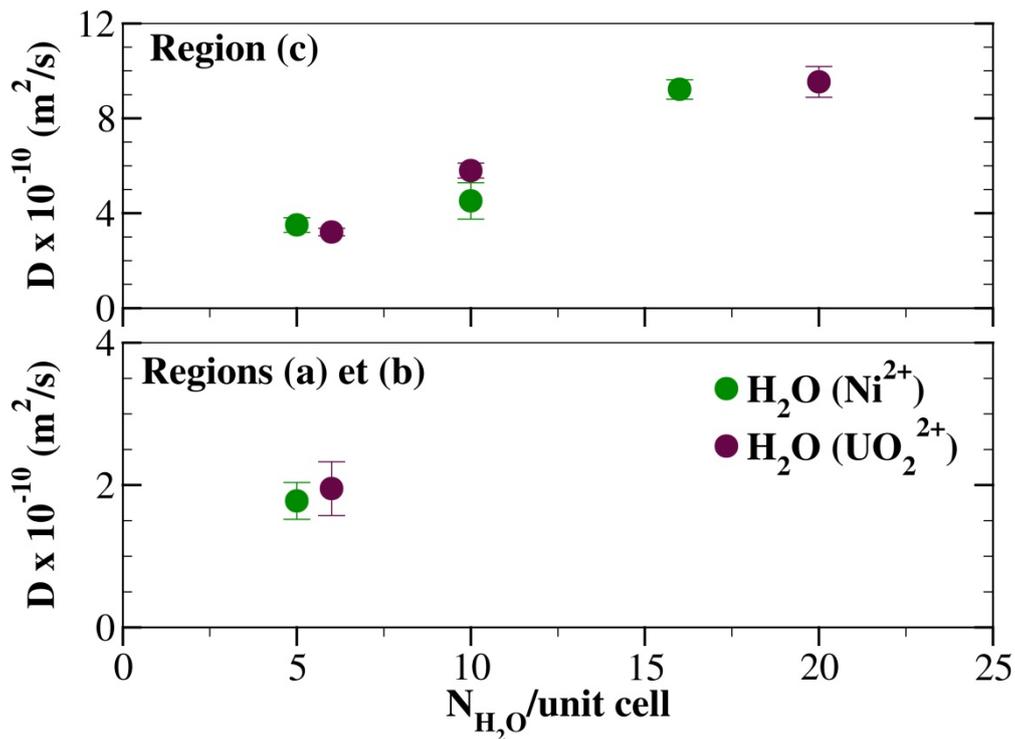


Figure 97 : Coefficients de diffusion de l'eau dans calculés avec le modèle RanTO, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	UO ₂ ²⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,002	0,09
Bi-hydraté		0,15	0,23
Tétra-hydraté		0,52	0,50

Tableau 27 : Coefficients de diffusion relatifs du sodium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Discussion

Bien que le modèle RanTO semble présenter meilleure précision statistique que les deux autres modèles, les résultats actuels ne montrent pas de tendance systématique expliquant comment la variation des positions de substitution dans les feuillets tétraédriques et octaédriques affecte la mobilité des espèces dans l'espace interfoliaire. Toutefois, on note clairement à travers les résultats obtenus que la modification des positions des substitutions dans les feuillets affecte légèrement les coefficients de diffusion des ions Cs⁺, Rb⁺, Cs⁺, et Na⁺. Cet effet s'amointri avec les ions Li⁺. L'analyse est difficile

avec les cations divalents pour lesquels toutes les régions étudiées n'existent pas toujours pour les trois modèles de montmorillonite. Par ailleurs, les coefficients de diffusion de l'eau ne sont presque pas affectés par le modèle utilisé.

Les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature reportent de manière générale des coefficients de diffusion des cations dans les argiles correspondant à des ordres de grandeurs compris entre 10^{-16} et 10^{-12} m²/s (par exemple (Sato et al., 1992b; Kozaki *et al.*, 1996, 1999; Molera et Eriksen, 2002; Bourg *et al.*, 2006; Melkior *et al.*, 2009; Gimmi et Kosakowski, 2011; Glaus *et al.*, 2010)). Les valeurs de ce travail sont supérieures aux valeurs expérimentales dans le cas du césium et du rubidium, et proches de ces dernières dans le cas du calcium et sodium. Il est important de souligner que la comparaison directe avec les résultats expérimentaux n'est pas possible puisque les modèles utilisés dans ce travail ne prennent pas en compte tous les paramètres que l'on retrouve dans les échantillons d'argiles réels. Il s'agit notamment de l'inhomogénéité de la taille des pores, la taille finie de couches d'argile et la tortuosité dans les échantillons réels pour lier la description microscopique aux observations macroscopiques (Kato *et al.*, 1995).

La comparaison avec les autres simulations montrent un très bon accord général, notamment pour l'état mono-hydraté. Les différences observées apparaissent entre les états bi-hydraté et tétra-hydratés. Etant donné que les l'utilisation des coefficients de diffusion relatifs réduisent l'influence des champs de forces étudiés sur les résultats, les écarts observés entre les données de ce travail et les autres simulations peuvent alors être attribués à la présence d'ions compétiteurs dans l'espace interfoliaire (Marry et Turq, 2003; Kosakowski *et al.*, 2008), à l'absence de substitution tétraédriques dans la composition d'argile (Chang *et al.*, 1998; Bourg et Sposito, 2010; Holmboe et Bourg, 2014), ou à l'utilisation d'une charge totale différente de celle ce travail (Bourg et Sposito, 2010; Holmboe et Bourg, 2014).

Les résultats obtenus montrent que la mobilité des dans l'espace interfoliaire est ralentie pour tous les cations étudiés. Les cations à forte affinité ionique (Li⁺, et cations divalents) forment généralement des complexes à sphère externe dont les molécules d'eau de la sphère de coordination s'attachent à la surface de l'argile. Les autres cations (K⁺, Rb⁺, Cs⁺) qui forment de préférence des complexes à sphère interne sont eux directement retenus dans les sites d'adsorption à la surface. Les coefficients de diffusion calculés montrent également que les ions K⁺, Rb⁺, Cs⁺ sont les plus mobiles dans les régions (a) et (b). Ceci indique probablement leur propension à se déplacer d'un site d'adsorption à l'autre à la surface de l'argile. Les autres cations quant à eux se fixent solidement aux atomes O_{bis} comme on l'a vu à la section 4.2.2, et lorsqu'ils se détachent, ils sont plus sujets à se déplacer vers la région (c), qu'à changer de sites d'adsorption à la surface, puisque le nombre de ces

sites avec les oxygènes O_{bis} est rare. Dans la région (c), les ions aux rayons ioniques les plus grands (K^+ , Rb^+ , et Cs^+) sont également les plus mobiles. Dans cette région, les cations sont complètement hydratés et la séquence de leurs mobilités se rapproche de celle observée dans le « bulk ».

Conclusion

Les coefficients de diffusion calculés montrent que la mobilité de tous les cations étudiés est réduite dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Même à l'état le plus hydraté, les coefficients de diffusion de ces cations restent inférieurs à leurs valeurs calculées dans le « bulk ». La mobilité des cations dans l'espace interfoliaire dépend de la nature du cation, et plus ces derniers sont gros, plus ils sont mobiles dans les régions (a) et (b) où se forment les complexes à sphère internes. Les résultats obtenus indiquent une légère influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets sur les coefficients de diffusion des cations à faible affinité ionique. Cette influence est encore plus faible sur les coefficients de diffusion de l'eau.

Conclusion du chapitre

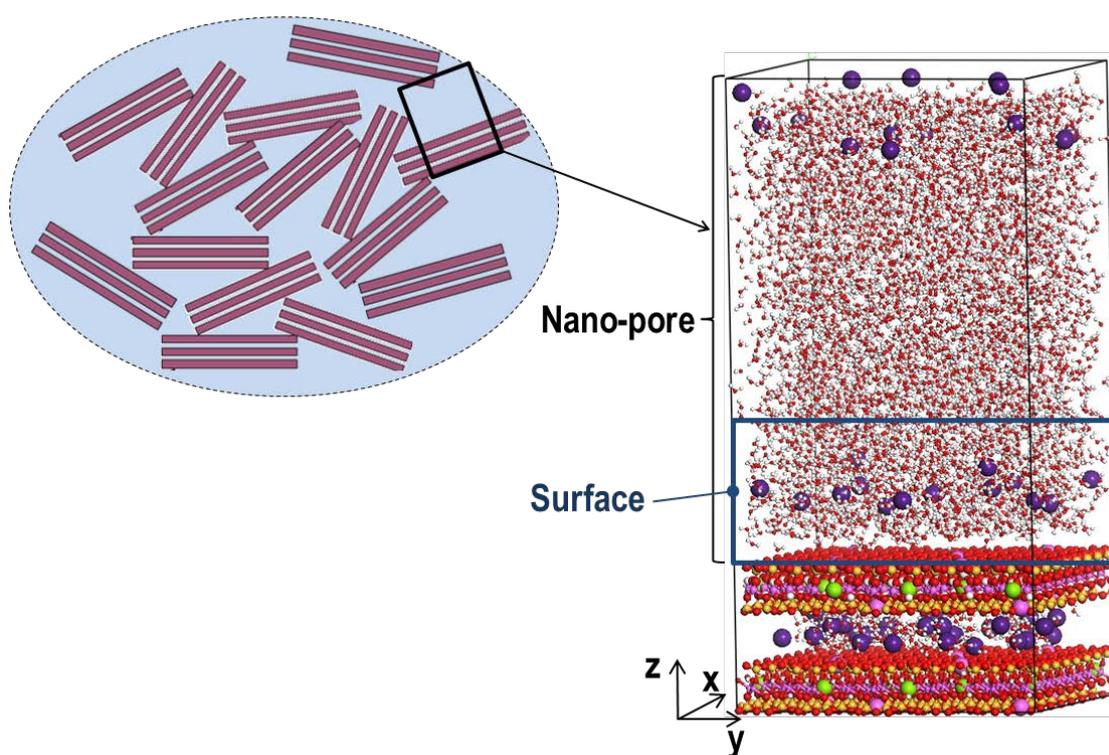
Dans ce chapitre, il était question d'étudier l'influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets tétraédriques et octaédriques de la montmorillonite sur ses propriétés d'hydratation, et sur la structure et la mobilité des cations et molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Pour le faire, trois modèles de montmorillonite ayant une même charge totale, des charges tétraédriques et octaédriques identiques, mais des positions de substitutions différentes dans les feuillets. De même, plusieurs cations monovalents et divalents ont été étudiés, afin de déterminer éventuellement si l'influence de l'arrangement des substitutions est liée à la nature du cation compensateur.

Les résultats obtenus indiquent que les distances basales ne sont pas affectées par le modèle utilisé. Ce constat semble logique dans la mesure où les espaces interfoliaires des trois modèles contiennent le même nombre de d'atomes. L'analyse des propriétés d'hydratation met en évidence la variation de l'énergie d'hydratation en fonction du modèle d'argile utilisé. Les écarts observés entre les trois modèles de montmorillonite s'amointrissent lorsque la teneur en eau augmente dans l'espace interfoliaire, et lorsque l'affinité ionique du cation augmente. Les énergies d'immersion et chaleurs d'adsorption sont moins affectées par le modèle utilisé. Ces propriétés ont permis d'identifier les états d'hydratation stables qui ont été exploités pour l'étude de la structure et de la mobilité.

Les distributions des atomes suivant le plan parallèle et suivant la direction perpendiculaire à la surface de l'argile ont également été comparées pour les trois modèles. Ces propriétés ont permis d'observer que la répartition des atomes à la surface de la montmorillonite diffère légèrement selon l'arrangement des substitutions dans les feuillets, une influence toujours plus importante dans le cas des cations à faible affinité ionique. Les fonctions de distribution radiales et nombres de coordination des cations vis-à-vis de la surface de l'argile ont également été calculés. Les valeurs obtenues sont similaires pour les trois modèles d'argile étudiés. Dans les trois cas, les cations étudiés ont la même attirance pour les centres les plus électronégatifs. Par ailleurs l'analyse de la coordination des cations à la surface de l'argile a permis de mettre en évidence les sites d'adsorption reportés dans la littérature, et de mettre en évidence d'autres sites d'adsorption dont l'observation a été rendu possible grâce à l'utilisation du champ de forces CLAYFF dont la répartition de charges à la surface crée plusieurs types d'oxygènes, les uns étant plus chargés que les autres.

Le calcul des coefficients de diffusion indique également une légère influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets sur les coefficients de diffusion des cations à faible affinité ionique, une influence qui est négligeable sur les coefficients de diffusion de l'eau.

5. Adsorption et diffusion des ions et de l'eau à la surface de la montmorillonite à 298 K



Les argiles possèdent une structure multi-échelle liée aux différents types de porosités et surfaces qu'on retrouve dans ces matériaux (voir figure 4, section 1.3). En raison de cette structure multi-échelle, il est particulièrement difficile de comprendre les propriétés de rétention et de transport (Rotenberg et al., 2010) dans les argiles. En effet, les propriétés (expérimentales) de transport d'un traceur dans les argiles sont la moyenne des contributions des différents types de porosités (Bourg et al., 2006). Le volume des différents pores accessible à l'eau et aux cations dépend de l'humidité relative et du degré de compactage. Selon le degré de compactage des smectites, entre 50 et 95% du volume de leurs pores est attribué à l'espace interfoliaire (Bourg et al., 2006), et le volume restant peut donc être attribuée aux pores interparticulaires (Churakov, 2013). En ce qui concerne l'humidité relative, lorsque celle-ci diminue, l'espace interfoliaire des smectites se rétrécit, et les porosités interparticulaires se désaturent progressivement pour entraîner à volume constant, l'augmentation de la taille des porosités interparticulaires (Churakov, 2013). Pour comprendre les processus d'adsorption et de diffusion, il est donc important d'étudier ces différents types de porosités. A l'échelle théorique, l'aptitude des méthodes utilisées à prédire les résultats expérimentaux dépend des modèles employés et de leur capacité à prendre en compte toutes les observations expérimentales. Dans le cas des argiles, leur complexité structurelle ne permet pas de prédire efficacement leurs propriétés en étudiant tous les types de surfaces et de pores avec les modèles atomiques et/ou moléculaires. Au cours des calculs théoriques, on est donc très souvent amenés à considérer les différents cas séparément, et en utilisant des modèles simplifiés qui peuvent le mieux représenter le problème que l'on souhaite résoudre. C'est la raison pour laquelle, ce travail s'est intéressé indépendamment à l'étude des porosités interfoliaires et interparticulaires. Ceci permet de comparer les interactions entre les ions et molécules d'eau et les particules d'argile dans les différents types de pores, et de déduire la contribution de chacun d'entre eux à la rétention des radionucléides dans les argiles.

Dans le chapitre précédent, les propriétés d'hydratation de la montmorillonite, ainsi que l'adsorption et la mobilité des ions dans l'espace interfoliaire ont été étudiés. Le présent chapitre s'intéresse lui, à la porosité définie aux surfaces basales externes de la montmorillonite. Elle peut être considérée comme l'interface entre une solution saturant les micropores et les particules d'argile (Marry et al., 2008). Certains auteurs se sont déjà intéressés à l'étude de cette porosité à l'aide de la modélisation moléculaire. En effet, Greathouse et Cygan (2005, 2006) ont étudié l'adsorption de l'uranyle à la surface de la montmorillonite en présence du sodium et de ligands carbonatés. Pour le faire, ils ont utilisé un modèle constitués 64 unités cellulaires de montmorillonite réparties en 2 couches TOT. L'espace interfoliaire entre ces deux couches est rempli d'ions Na^+ et d'un nombre de molécules d'eau correspondant à l'état bi-hydraté, et le pore créé aux surfaces externes des 2 couches TOT,

contient des ions Na^+ , 2000 molécules d'eau (soit environ 17 couches d'eau), ainsi que des ions uranyle et carbonates à différentes concentrations. Leurs résultats leur ont permis de mettre en évidence qu'à faible concentration d'uranyle, ces cations s'adsorbent aux surfaces basales sous la forme de complexes penta-aqua uranyles. Lorsque la concentration de l'uranyle et des ions carbonates augmente, l'uranyle forme des complexes mono-carbonatés, et son adsorption aux surface basales diminue, tandis que celle du sodium elle reste constante. De leur côté, Liu *et al.* (2013) se sont également intéressés à la diffusion des ions uranyles à la surface de la montmorillonite à différentes concentration d'ions carbonates. Leur modèle, plus grand que celui de Greathouse et Cygan (2005, 2006), était constitué de 400 unités cellulaires de montmorillonite, avec des ions Na^+ et 2 couches d'eau dans l'espace interfoliaire. Le pore crée aux surfaces des 2 couches TOT, contenait environ 10 couches d'eau, ainsi que des ions Ca^{2+} des paires NaCl , des ions UO_2^{2+} , et des ions CO_3^{2-} . Leurs résultats indiquent que l'adsorption des ions UO_2^{2+} à la surface de la montmorillonite diminue lorsque la concentration des ions CO_3^{2-} augmente, comme observé par Greathouse et Cygan (2005, 2006). De plus, Liu *et al.* (2013) ont observé que le coefficient de diffusion des ions UO_2^{2+} est affecté lorsque la concentration en ions CO_3^{2-} varie.

Marry *et al.* (2008) ont quant à eux étudié la structure et la dynamique de l'eau en présence d'ions Na^+ , Cs^+ à la surface de la montmorillonite. Pour le faire, ils ont utilisé une couche TOT de montmorillonite contenant 32 unités cellulaires, avec au-dessus une solution aqueuse contenant environ 11 couches d'eau, ainsi que 24 ions Na^+ et 24 paires NaCl , ou 24 ions Cs^+ et 24 paires CsCl . Leurs résultats ont permis de montrer que la structure et la dynamique de l'eau n'est pas grandement influencées par la nature du cation, et que ces propriétés ne sont pas perturbées au-delà de la troisième couche à la surface de l'argile, comparées aux observations dans le « bulk ». Churakov (2013) s'est également intéressé aux ions Na^+ et Cs^+ à la surface de la montmorillonite. Il a utilisé 2 couches TOT contenant 32 unités cellulaires chacune. L'espace interfoliaire a été rempli avec 2 couches d'eau, ainsi que 12 ions Na^+ ou Cs^+ . Contrairement aux travaux précédemment évoqués, Churakov (2013) a étudié pour chacun des ions, plusieurs systèmes à différentes humidités relatives (de 2 à 100 %) dans le pore créé à la surface des deux couches TOT. Leurs résultats ont permis de conclure que les mécanismes de complexation des ions Na^+ et Cs^+ à la surface de la montmorillonite demeurent les mêmes pour la majorité des humidités relatives étudiées. Par ailleurs, ils démontrent également que la mobilité des cations n'est plus significativement réduite au-delà de 2 couches d'eau à la surface de la montmorillonite.

Dans cette partie du travail, l'adsorption et la mobilité de quelques cations (Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) sont étudiés à la surface de la montmorillonite. La structure de la montmorillonite utilisée correspond à 40 unités cellulaires réparties dans 2 couches TOT. Ce modèle est plus large que ceux étudiés dans la première partie de ce travail, et la répartition des sites de substitution s'est faite de manière aléatoire dans les feuillets, ce qui se rapproche plus du modèle RanTO précédemment étudié. L'espace interfoliaire a été rempli avec 1 couche (Na^+ et Cs^+) ou 2 couches (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) d'eau, avec des nombres de molécules d'eau correspondant à ceux déterminés dans le chapitre précédent. Le pore créé entre les deux surfaces externes des 2 couches TOT, d'une épaisseur comprise entre 70,0 et 72,5 Å selon le cation étudié, contenait 4144 molécules d'eau. Sachant que le pore ainsi créé n'est en contact qu'avec une seule couche TOT, ce nombre de molécules d'eau correspond à $207,2 \text{ H}_2\text{O}/\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, soit environ 41 couches d'eau dans le pore. En plus de ces molécules d'eau, le pore ainsi créé contenait 30 cations monovalents (respectivement 15 cations aux abords des surfaces), et 15 cations divalents (respectivement 7 et 8 aux abords des deux surfaces). Ces systèmes ont par la suite été employés pour effectuer des calculs et déterminer les propriétés selon la méthodologie décrite à la section 3.3.4. Pour les différentes propriétés étudiées, les résultats obtenus à la surface seront comparés à ceux obtenus dans l'espace interfoliaire.

5.1 Distribution atomique suivant la normale à la surface

Les distributions atomiques sont présentées dans cette section pour une seule des deux surfaces considérées dans le pore, et constituent la moyenne des distributions aux abords de ces surfaces. Dans le cas des cations, les densités sont multipliées par 5 sur les figures pour améliorer la visibilité des courbes obtenues. La surface de la montmorillonite est indiquée par les axes des ordonnées du côté gauche, et seules les distributions atomiques dans la moitié du pore sont présentées.

Sodium

La figure 98 permet de distinguer 3 pics sur la distribution des ions Na^+ à la surface de la montmorillonite. Ce nombre de pics est similaire à ce qui a été déterminé dans le chapitre précédent pour l'état le plus hydraté (figure 63C). En revanche, la figure 98 indique la plupart des ions Na^+ forment des complexes à sphère interne à la surface de l'argile, contrairement à ce qui a été observé dans l'espace interfoliaire pour les états bi-, tri- et tétra- hydratés (figures 63B,C,D). Marry *et al.* (2008) et

Churakov (2013) ont observé que la quasi-totalité des ions Na^+ occupent la région (c) centrée autour de 4 Å où ils forment des complexes SE. Comme dans ce travail, Churakov a utilisé le champ de forces CLAYFF. La différence notée découle alors certainement de l'absence de charge tétraédrique dans la montmorillonite utilisée dans les travaux des deux auteurs mentionnés. Les molécules d'eau sont distribuées à la surface de l'argile sous la forme de 3 pics (pour les oxygènes) et de 4 pics (pour les hydrogènes) au-delà desquels les densités des hydrogènes et oxygènes oscillent autour d'une valeur fixe. Cette observation a aussi été faite précédemment (Marry et al., 2008; Churakov, 2013). Ce constat diffère de celui fait dans l'espace interfoliaire où on peut clairement distinguer 4 couches d'eau à l'état tétra-hydraté (figure 63D).

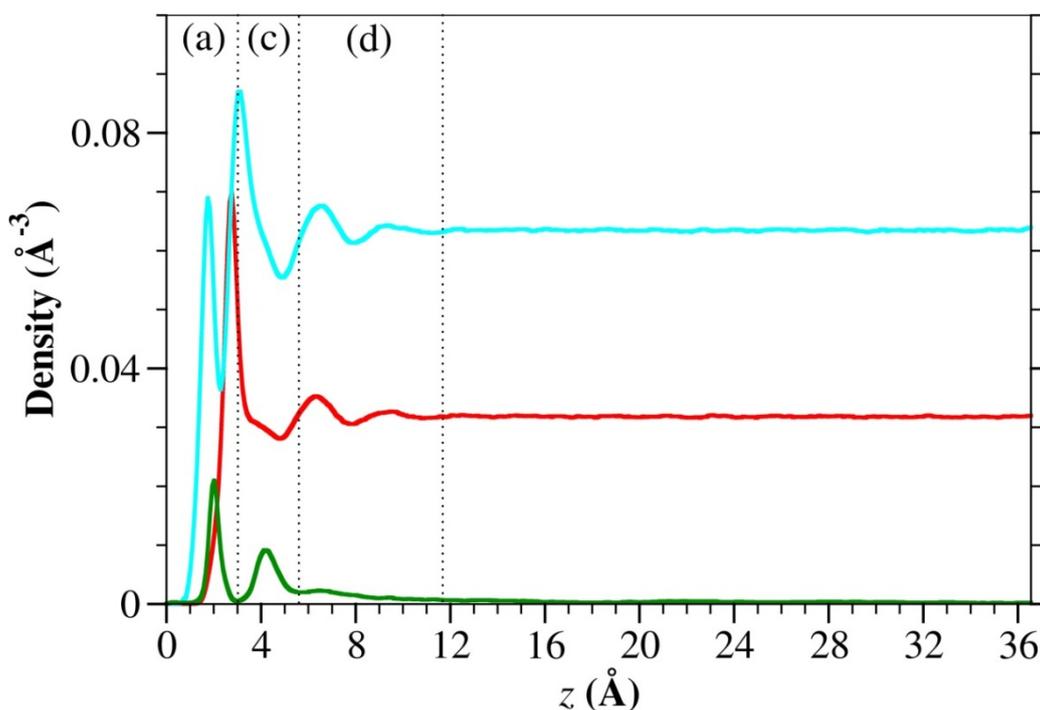


Figure 98 : Distribution du sodium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.

Césium

Dans l'espace interfoliaire les ions Cs^+ forment clairement 3 pics aux abords de la surface de la montmorillonite, dont deux représentant deux types de complexes SI. A la surface de la montmorillonite, ces deux pics sont regroupés sous la forme d'un large pic centré autour de 2,3 Å comme le montre la figure 99. D'ailleurs, on remarque que la plupart des ions Cs^+ présents dans le pore se regroupent dans

la région (a), ce qui est conforme aux observations faites précédemment (Marry et al., 2008; Churakov, 2013). Comme avec les ions Na^+ les distributions ordonnées des molécules d'eau s'atténuent au-delà du troisième pic des oxygènes. C'est d'ailleurs également le cas avec les autres ions (figures 100 à 103).

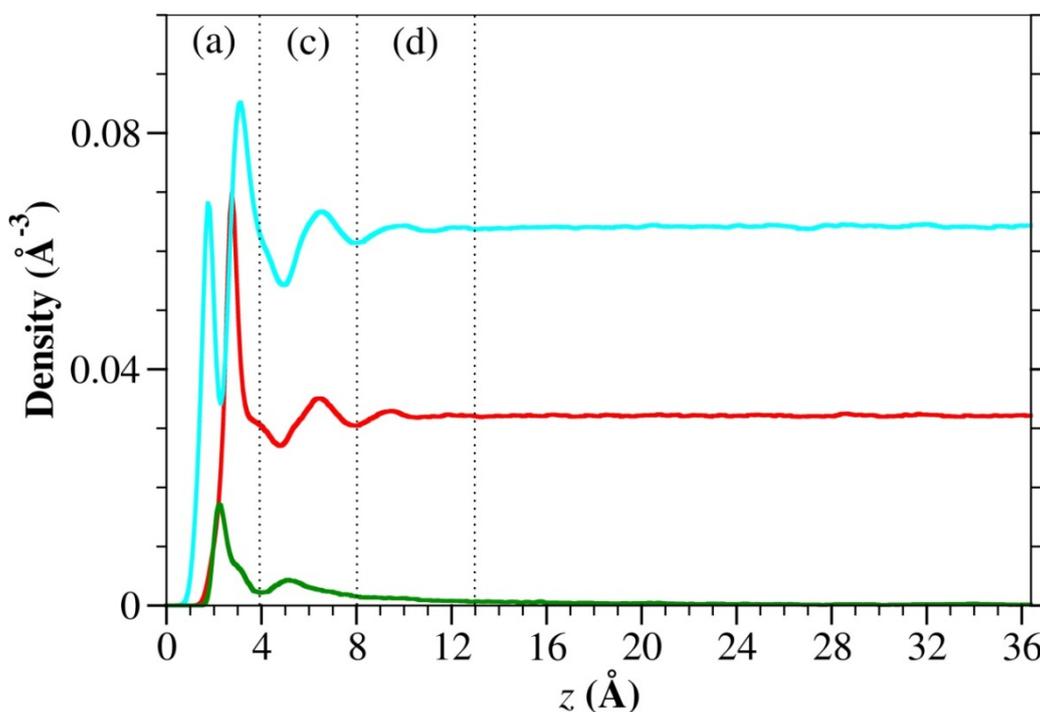


Figure 99 : Distribution du césium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.

Calcium et strontium

Même si la plupart des ions Ca^{2+} et Sr^{2+} forment des complexes SE à la surface de l'argile, on peut tout de même observer sur les figures 100 et 101 que certains des ions Ca^{2+} et Sr^{2+} forment des complexes SI. Ceci est un résultat assez singulier dans la mesure où dans l'espace interfoliaire, les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} forment exclusivement des complexes SE en présence de 2 à 4 couches d'eau. L'écart observé entre les ras des pics d'ions Ca^{2+} dans les régions (a) et (c) (figures 100 et 101) suggère par ailleurs que les ions Ca^{2+} à la surface de l'argile demeurent assez longtemps dans la région (a). On remarque en outre sur ces deux figures que le nombre d'ions Sr^{2+} dans la région (a) est inférieur à celui des ions Ca^{2+} .

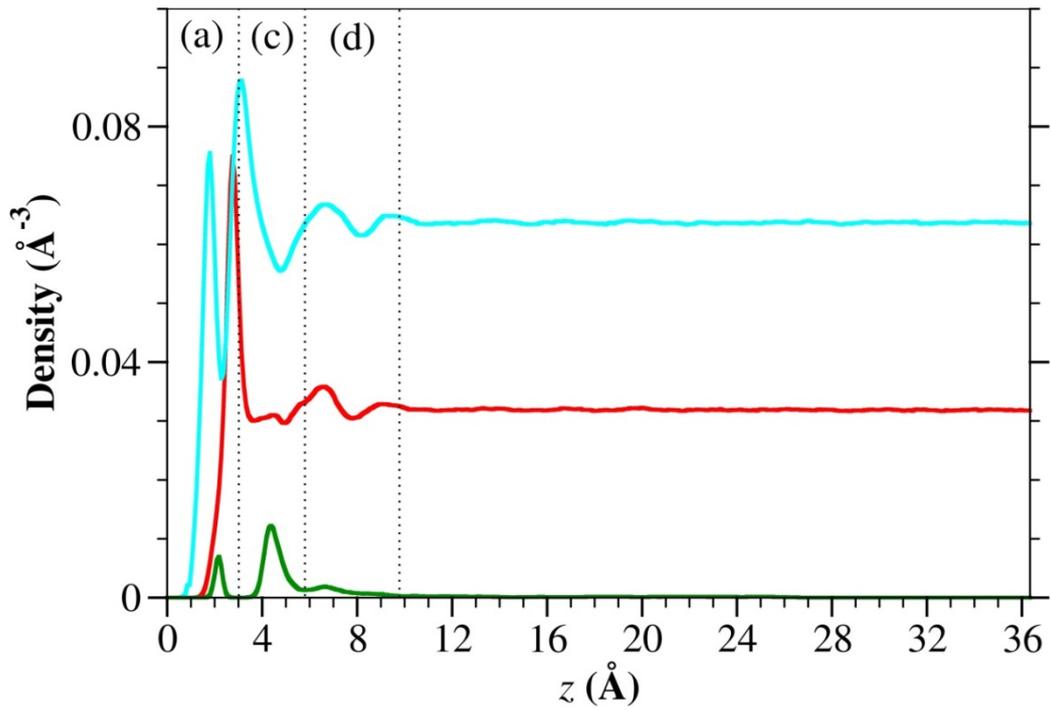


Figure 100 : Distribution du calcium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.

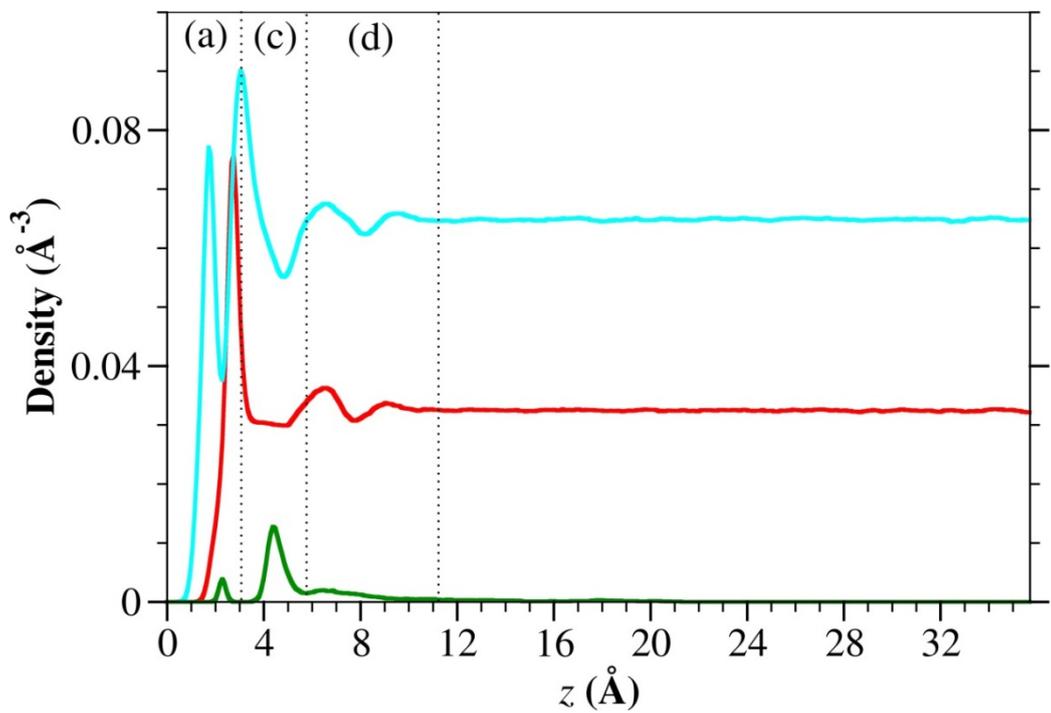


Figure 101 : Distribution du strontium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), (c), et (d) sont définies en fonction de la distribution des cations.

Nickel

A la surface de la montmorillonite, les ions Ni^{2+} se trouvent en majorité dans la région (c) (figure 102) comme cela a été observé dans l'espace interfoliaire en présence de 2 et 4 couches d'eau (figure 71B,C). En raison de l'affinité ionique élevée des ions Ni^{2+} , un pic d'oxygènes est observé à environ 5 Å, représentant une couche d'eau intermédiaire semble se former entre les régions (a) et (c), qui est également visible dans les cas du calcium (figure 100) et de l'uranyle (figure 103).

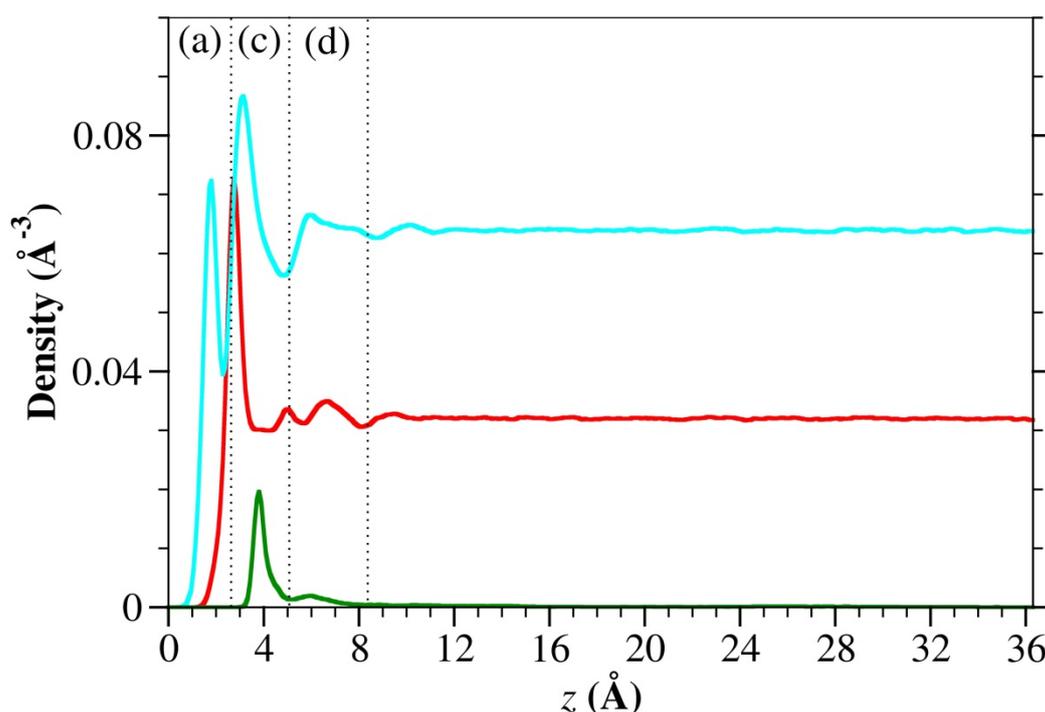


Figure 102 : Distribution du nickel (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les régions (a), et sont définies en fonction de la distribution des cations.

Uranyle

Tout comme les ions Ni^{2+} , les ions UO_2^{2+} forment uniquement des complexes SE, et la majorité d'entre eux occupent la région (c) (figure 103), comme on peut également l'observer dans l'espace interfoliaire (voir figure 72). Les distributions obtenues pour l'uranyle à la surface de la montmorillonite et les positions des pics de l'uranium sont en accord avec ceux obtenus par Greathouse et Cygan (2005, 2006) et Liu *et al.* (2013) qui ont utilisé les mêmes champs de forces que ceux de ce travail, et des montmorillonites de charges totales respectivement égales à 0,40 |e|, 0,75 |e| et 0,66 |e|, et essentiellement octaédriques.

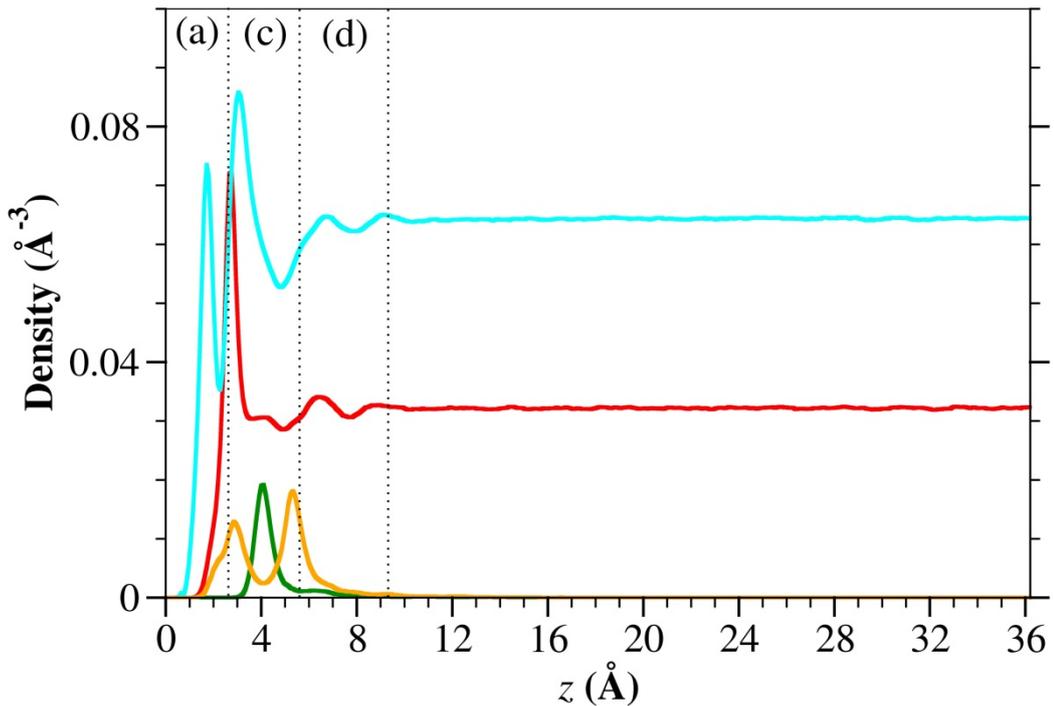


Figure 103 : Distribution de l'uranium (vert), des oxygènes de l'uranyle (orange), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les régions (a) et (c) sont définies dans l'espace interfoliaire en fonction de la distribution de l'uranium.

Discussion et conclusion

La comparaison entre les distributions atomiques à la surface et dans l'espace interfoliaire montre que l'organisation des atomes est plus influencée dans l'espace interfoliaire qu'à la surface. Ceci semble normal puisque les mouvements des atomes à la surface sont moins restreints suivant la direction z , ceci se traduit également par le fait que les cations sont répartis dans tout l'espace interfoliaire pour tous les états d'hydratation étudiés, tandis qu'à la surface, ces derniers se regroupent dans une région allant jusqu'à 8 Å. Tout de même, on remarque que malgré le nombre de molécules d'eau élevé et la taille du pore plus grande, les ions Ca^{2+} , et Sr^{2+} qui préfèrent être hydratés dans l'espace interfoliaire forment des complexes SI à la surface de l'argile. Les figures 98, 99, 100, et 101 permettent d'observer que la quantité de cations dans la région (a) varie en fonction de l'affinité ionique et dans une certaine mesure, de la taille du cation. La comparaison des résultats de ce travail avec ceux de la littérature (Churakov, 2013; Greathouse and Cygan, 2005, 2006; Marry et al., 2008) permet de souligner une fois de plus l'importance de la charge totale, de la répartition des charges entre les feuillets octaédriques et tétraédriques, et la présence d'ions compétiteurs.

5.2 Contours atomiques et nombres de coordination

Les distributions atomiques suivant l'axe z ont révélé des une organisation des atomes à la surface légèrement différente de celle observées dans l'espace interfoliaire. Il s'agit donc dans cette partie de déterminer les contours atomiques, fonctions de distribution radiales et les nombres de coordination des cations dans les différentes régions à la surface, et de comparer les résultats obtenus à ceux de l'espace interfoliaire. Les fonctions de distribution radiales ne sont pas présentées étant donné que l'on pas observé des différences significatives entre la surface et l'espace interfoliaire.

Les contours atomiques à la surface de la montmorillonite sont présentés à la figure 104, et les nombres de coordination dans les différentes régions compilés dans le tableau 28. Ces données révèlent que les ions Na^+ de la région (a) occupent les mêmes sites d'adsorption que ceux identifiés dans l'espace interfoliaire (sites H_t excentrés vers 2 atomes O_{bis}) pour 2 à 4 couches d'eau. Ils ne sont attachés à la surface de la montmorillonite que par les atomes O_{bis} , et leur première sphère de coordination est complétée par 3,74 atomes O_w pour un total de 5,60 oxygènes. Avec les ions Cs^+ , seuls les sites hexagonaux H_t et H_n sont observés à la surface. Aucun des sites triangulaires T_n , et T_n présent dans l'espace interfoliaire n'est observé à la surface. Ainsi, les ions Cs^+ de la surface de la montmorillonite sont toujours liés à environ 6 atomes d'oxygènes de la surface (4,20 O_b et 1,31 O_{bis}), et 5 oxygènes O_w dans leur première sphère de coordination. Dans l'espace interfoliaire, les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} occupent les sites T_t , et les cavités H_n à proximité de 2 atomes O_b , à l'état mono-hydraté. Pour les autres états d'hydratation étudiés (bi-hydraté et tétra-hydraté) ces deux cations forment exclusivement des complexes SE. A la surface de l'argile, ces ions occupent les sites T_t où ils sont liés à environ 3 O_{bis} et 5 ou 6 O_w , pour un nombre de coordination total de 7,84 et 8,38 respectivement pour les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} . Les contours atomiques des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} ne sont pas présentés, étant donné que ces derniers ne forment pas de complexes SI à la surface. Dans le cas des ions UO_2^{2+} , les nombres de coordination calculées sont proches de ceux déterminés par Greathouse et Cygan (2005, 2006) pour la plus faible concentration en CO_3^{2-} .

Discussion et conclusion

De tous les cations étudiés, les ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} forment exclusivement des complexes SE à la surface de l'argile. Ce constat est logique pour le nickel au regard de son enthalpie d'hydratation qui est la plus élevée de tous les ions considérés. L'enthalpie d'hydratation du calcium et du strontium est supérieure à celle de l'uranyle (voir tableau 8). Pourtant, on remarque qu'une quantité d'ions Ca^{2+} et

Sr^{2+} forment des complexes SI avec les atomes O_{bts} , ce qui n'est pas le cas pour les ions UO_2^{2+} . La présence des deux oxygènes dans l'uranyle ne favorise pas le rapprochement entre ces ions et les oxygènes O_{bts} de la surface de l'argile. Avec le sodium, seuls les interactions avec les atomes O_{bts} , qui sont plus fortes qu'avec les atomes O_{b} , permettent la formation des complexes SI à la surface de la montmorillonite. Ceci témoigne une fois de plus du rôle joué par les substitutions tétraédriques.

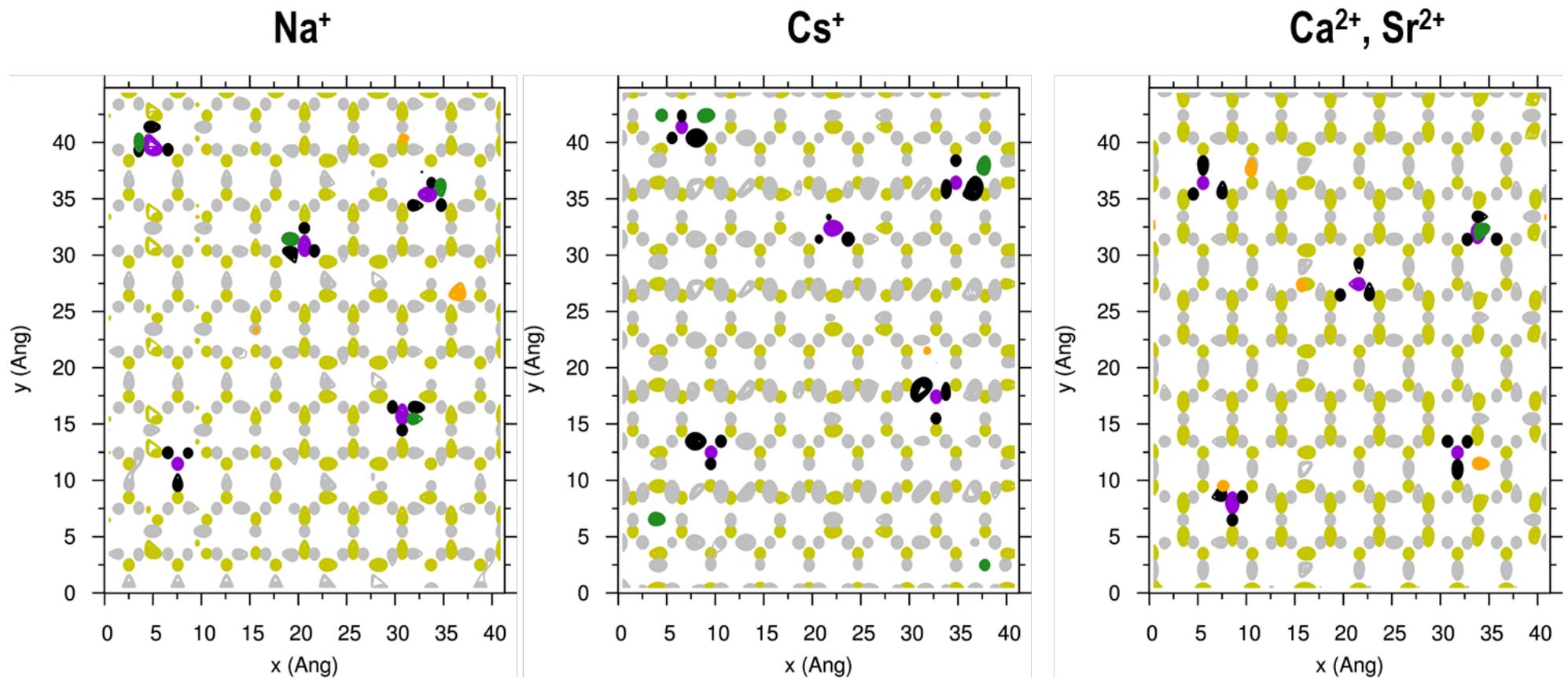


Figure 104 : Contours atomiques des ions Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , et Sr^{2+} à la surface de la montmorillonite. Les atomes de la surface de l'argile sont représentés par les taches jaunes (st), violettes (at), gris (O_b), noir (O_{bis}). Les taches vertes représentent les ions situés dans la région (a), et les taches oranges les ions situés dans la région (c).

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Na ⁺	(a)	3,77	2,33	2,33		4,05	2,98	3,17		2,04	1,86	3,74	5,60	
	(c)			2,33	2,33			3,17	3,17				5,66	5,30
Cs ⁺	(a)	3,36	3,08	3,08		4,30	3,95	3,96		4,20	1,31	5,18	10,69	
	(c)			3,08	3,08			4,02	3,96				8,79	8,32
Ca ²⁺	(a)	4,43	2,39	2,45		4,77	3,02	3,50		4,95	2,48	5,36	7,84	
	(c)			2,42	2,50			3,50	3,50				7,91	7,92
Sr ²⁺	(a)	4,43	2,54	2,58		4,84	3,05	3,40		4,79	2,42	5,96	8,38	
	(c)			2,58	2,57			3,40	3,40				8,06	7,72
Ni ²⁺	(c)			2,02	2,03			3,00	3,00			6,00	5,00	5,88
UO ₂ ²⁺	(c)			2,49	2,50			3,00	3,00			5,00	5,00	4,63

Tableau 28 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination de quelques ions à la surface de la montmorillonite.

5.3 Mobilité des ions et de l'eau à la surface

Les coefficients de diffusion déterminés à la surface sont comparés aux valeurs obtenues dans l'espace interfoliaire, respectivement dans les régions (a) et (b), et (c). Le nombre de molécules d'eau utilisé dans le pore au cours de l'étude des cations à la surface de la montmorillonite correspond à environ 41 H₂O/maille élémentaire. Cette valeur est donc utilisée aux figures 105 et 106 pour symboliser les coefficients de diffusion à la surface. Les coefficients de diffusion présentés sont ceux calculés en trois dimensions (D_{xyz}).

Dans la région (a) (figure 105), on observe que la mobilité des ions à la surface est de 4 fois (Na⁺) 13 fois (Cs⁺), 23 fois (Ca²⁺) 9 fois (Sr²⁺) supérieure aux mobilités de ces cations dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. De même, comme le montre la figure 106, la mobilité de l'eau à la surface dans la région (a) est 14 fois (Na⁺), 4 fois (Cs⁺), 6 fois (Ca²⁺), et 2 fois (Sr²⁺) supérieure aux valeurs observées à l'état mono-hydraté. Les ions Ni²⁺ et UO₂²⁺ n'occupent pas la région (a) à la surface de l'argile (figures 102 et 103).

Dans la région (c) la mobilité des ions Na⁺ et Cs⁺ sont respectivement 1,25 fois et 3 fois supérieures à celles observées dans l'espace interfoliaire à l'état bi-hydraté (la région (c) n'existe pas pour ces deux cations à l'état mono-hydraté). Pour les ions UO₂²⁺ et Ca²⁺, elle est respectivement 2 et 6 fois supérieure à la surface par rapport à l'état mono-hydraté, tandis que l'on observe 1 et 2 ordres de grandeur de différence respectivement pour les ions Sr²⁺ et Ni²⁺ entre les deux régions. Ceci peut s'expliquer par le fait que les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de ces deux cations sont solidement attachées à la surface de l'argile dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Les coefficients de diffusion de la région (c) sont supérieurs à ceux calculés dans la région (a), mais demeurent inférieurs aux valeurs déterminées dans le « bulk ».

Discussion et conclusion

Les résultats présentés sur les figures 105 et 106 montrent de manière générale que les cations et molécules d'eau sont plus mobiles à la surface que dans l'espace interfoliaire dans les régions (a) et (c). Par ailleurs, les ions Cs⁺ sont plus mobiles que les autres cations étudiés, aussi bien à la surface que dans l'espace interfoliaire, et dans les régions (a) et (c). En effet, dans la région (a), les ions Cs⁺ ont une affinité ionique faible, et se déplacent facilement d'un site à l'autre à la surface de l'argile. Les autres cations, de taille plus petite et d'affinité ionique plus élevée sont fortement liés aux atomes O_{bts}

ou aux oxygènes des molécules d'eau. Ainsi, les ions Na^+ sont moins mobiles que les ions Cs^+ , mais plus mobiles que les autres cations (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) qui ont des affinités ioniques plus élevées, et des coefficients de diffusion les plus faibles. Les coefficients de diffusion de l'eau suivent également la même évolution, étant donné que les molécules d'eau de la région (a) qui sont liées aux cations sont plus fortement attachés (et donc moins mobiles) avec les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} qu'avec les ions Cs^+ ou Na^+ . Dans la région (c) où tous les cations sont hydratés, les explications données précédemment sont aussi valables, sachant que plus l'affinité ionique est élevée, plus les cations ont tendance à former des sphères d'hydratation plus structurées et plus stables (Mähler et Persson, 2012), ce qui entraîne alors des cations moins ils sont mobiles. C'est certainement ce qui justifie l'ordre observé avec les coefficients de diffusion dans les deux régions (a) et (c).

Les coefficients de diffusion déterminées par Churakov (2013) à la surface ont été obtenues sans prendre séparément les régions (a) et (c). Ces valeurs ont également été déterminées dans ce travail (mais ne sont pas présentées ici) et en les comparant avec les valeurs Churakov (2013), on observe que les coefficients de diffusion de ce travail pour l'eau et les ions Na^+ et Cs^+ sont entre 2 et 4 fois inférieurs aux valeurs de Churakov. Ceci est probablement dû au nombre de molécules élevé et la taille du pore plus grande (environ 70 Å dans ce travail contre 60 Å pour Churakov) dans ce travail, combiné au champ de forces SPC/E utilisé dans leurs travaux. Toutefois, il a également observé que les mobilités des ions Cs^+ et de l'eau à la surface d'une montmorillonite césique sont plus élevées que celles des ions Na^+ à la surface d'une montmorillonite sodique. Ce constat a également été établi par Marry *et al.* (2008) dans le cas de l'eau. Les coefficients de diffusion de l'uranyle et de l'eau à la surface de l'argile dans la région (c) sont environ 2 fois plus faibles que ceux déterminés par Liu *et al.* (2013). La taille de leur pore est plus petite, mais la montmorillonite qu'ils ont utilisé (charge totale de 0,66 |e| concentrée dans le feuillet octaédrique) pourrait être à l'origine de ces différences.

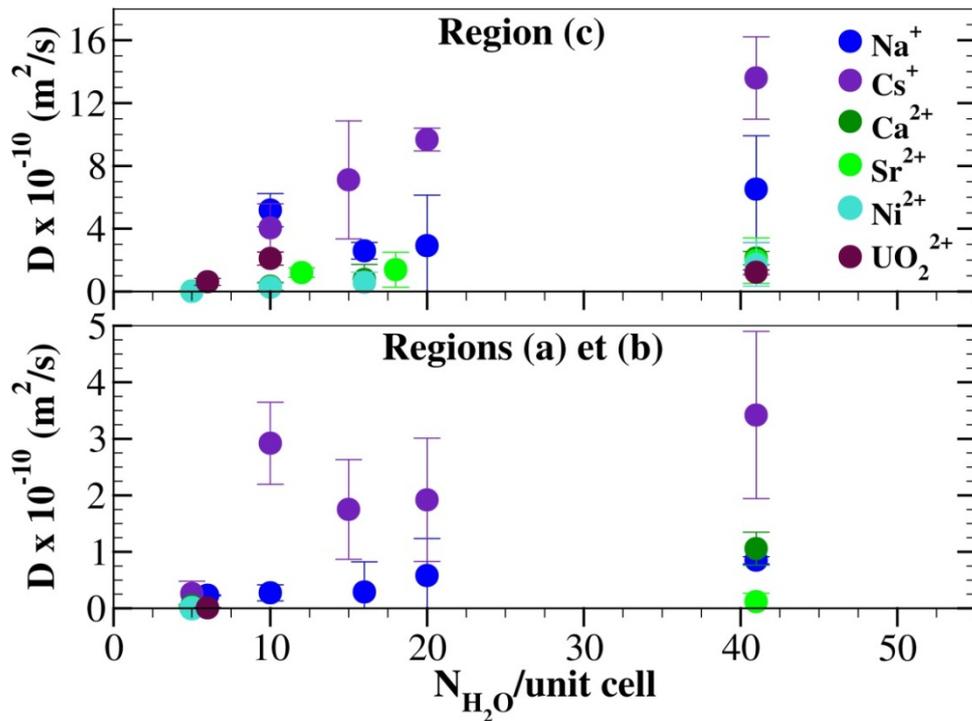


Figure 105 : Coefficients de diffusion des ions dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Les valeurs présentées pour 41 H₂O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, bi-, tri-, et tétra- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c).

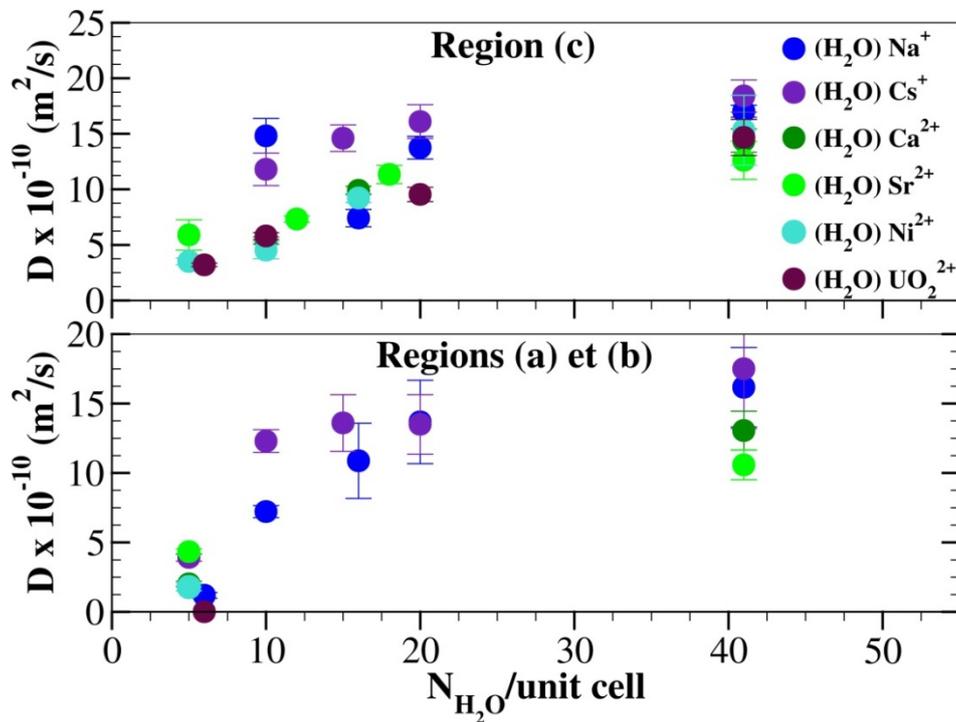


Figure 106 : Coefficients de diffusion de l'eau ions dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Les valeurs présentées pour 41 H₂O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, bi-, tri-, et tétra- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c).

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'adsorption et la mobilité de quelques cations ont été étudiées à la surface de la montmorillonite, en comparaison avec ce qui a été observé dans le chapitre précédent dans l'espace interfoliaire. On s'est notamment intéressé aux distributions atomiques suivant l'axe normal et suivant le plan parallèle à la surface de l'argile, aux fonctions de distribution radiales et nombres de coordination, et enfin aux coefficients de diffusion.

La comparaison entre les distributions atomiques à la surface et dans l'espace interfoliaire montre que l'organisation des atomes dans l'espace interfoliaire diffère de celle à la surface, puisque les mouvements des atomes à la surface sont moins restreints suivant la direction z . On a observé que malgré le nombre de molécules d'eau élevé et la taille du pore plus grande à la surface, les ions Ca^{2+} , et Sr^{2+} qui préfèrent être hydratés dans l'espace interfoliaire forment des complexes SI à la surface de l'argile. La comparaison des résultats obtenus dans ce travail avec les ceux de la littérature a permis d'observer souligner que la charge totale de l'argile, ainsi que la répartition des charges entre les feuillets octaédriques et tétraédriques, et la présence d'ions compétiteurs influence la distribution des atomes à la surface de la montmorillonite.

On a également observé que de tous les cations étudiés, seuls les ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} forment exclusivement des complexes SE à la surface de l'argile. Les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} forment aussi bien des complexes SI que des complexes SE à la surface de la montmorillonite. Les complexes SI formés par ces cations contiennent uniquement des atomes O_{bis} dans la première sphère de coordination, alors que l'on a pu observer que les atomes O_b s'y retrouvent aussi lorsqu'il s'agit de l'espace interfoliaire.

De manière générale, on a observé que les cations et les molécules d'eau sont plus mobiles à la surface que dans l'espace interfoliaire dans les régions (a) et (c), et les valeurs calculées à la surface de la montmorillonite demeurent inférieures à celle dans le « bulk ». Dans le cas du nickel, la différence entre les deux pores est 2 ordres de grandeur dans la région (c). Dans les deux types de pores et les différentes régions étudiées, plus l'affinité ionique est élevée, moins les cations sont mobiles.

6. Effet de la température sur la structure et la diffusion des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite

Les deux chapitres précédents ont été consacrés à l'étude des propriétés de la montmorillonite à température ambiante (298 K), une température qui diffère très peu de celle de la roche du Callovo-Oxfordien si l'on s'en tient au gradient géothermique. Par ailleurs, cette température est celle utilisée par la plupart d'expériences effectuées dans la littérature, et avec lesquelles il a été possible de comparer les résultats de ce travail. A cause de la chaleur émise par les colis de déchets dans les conditions du stockage, la température au contact du Callovo-Oxfordien peut atteindre une valeur maximale de 363 K (Andra, 2005b). Dans l'étude des interactions entre les argiles et les radionucléides, il est donc important de considérer des températures pouvant aller au moins jusqu'à cette limite, et même au-delà.

Dans la littérature, certains auteurs ont étudié différentes propriétés de la montmorillonite en fonction de la température. Jensen et Radke (1988) ont étudié la mobilité des ions Cs⁺ dans un gel de montmorillonite sodique est doublée lorsque la température passe de 295 et 363 K. Les résultats de Kozaki *et al.* (1996, 1999) ont montré également que la mobilité des ions Cs⁺ dans une montmorillonite sodique à différentes densités sèches, croît avec l'augmentation de la température, dans un intervalle allant de 278 à 323 K. Malikova *et al.* (2004a, 2004b) ont de leur côté montré que les distances basales de deux montmorillonites sodique et césiques contenant 1 et 2 couches d'eau varient de 0,2 ou 0,3 Å lorsque la température varie de 273 à 423 K. Ils ont également montré que la variation de température entraîne une redistribution des atomes dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, sans toutefois modifier le nombre de pics et leurs positions. Dans le même intervalle de température, le coefficient de diffusion de l'eau est multiplié par 6 (montmorillonite sodique) ou par 7 (montmorillonite césique) et ceux des ions Na⁺ et Cs⁺, respectivement multipliés par 8 ou par 16, à l'état mono-hydraté. Zheng et Zaoui (2013) ont également montré que l'influence de la température (entre 260 K et 400 K) sur la diffusion de l'eau est beaucoup plus grande que celle des cations en présence de 1 à 3 couches d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Deux autres groupes d'auteurs (Odrizola et Guevara-Rodríguez, 2004; De Pablo *et al.*, 2005) ont prédit une faible dépendance de distance basale de la montmorillonite en fonction de la température pour différents cations. Il faut toutefois préciser que leurs travaux ont été effectués à des différentes pressions. González (2008) ont étudié l'effet de la température sur la diffusion de l'eau tritiée dans la montmorillonite en fonction de la force ionique. Ils ont montré que le coefficient de diffusion de l'eau tritiée est multiplié par 6 entre 273 et 343 K. Plus récemment, Holmboe *et al.* (2014) ont mis en évidence une augmentation d'environ Å de la distance basale d'une montmorillonite sodique tri-hydraté entre 237 et 353 K.

Dans ce travail, l'influence de la température est étudiée sur les propriétés d'hydratation de la montmorillonite, ainsi que sur l'adsorption et la mobilité des ions à la surface et dans l'espace

interfoliaire. Au regard des résultats obtenus dans la littérature, le choix des températures s'est porté uniquement sur la température ambiante (298 K) et la température maximale attendue dans les conditions du stockage des déchets (363 K). Tous les systèmes étudiés à 298 K ont été utilisés pour les calculs à 363 K. Sachant que les montmorillonites ont tendance à se déshydrater pour des températures élevées, il est donc important de s'assurer de la stabilité des systèmes étudiés dans les conditions réelles du stockage. Lors du chauffage d'une montmorillonite sodique, Koster *et al.* (1984) on observe une première phase de déshydratation à 413 K, suivie d'une deuxième à 474 K. Morodome et Kawamura (2009) ont étudié le sodium et le calcium dans la montmorillonite à plusieurs températures et montré que dans les deux cas, l'argile s'hydrate jusqu'à l'état bi-hydraté jusqu'à 423 K. Ferrage *et al.* (Ferrage *et al.*, 2007b) ont de leur côté montré que lors de la déshydratation d'une montmorillonite calcique, l'état bi-hydraté disparaît dès 333 K et l'état mono-hydraté reste présent jusqu'à 398 K. Ces résultats montrent que les états mono-hydraté et bi-hydraté des montmorillonites sodiques et calciques sont donc susceptibles d'exister pour les deux températures étudiées dans ce travail. Ces deux états d'hydratation ont été utilisés dans ce travail notamment pour le calcul des coefficients de diffusion des cations et de l'eau. En ce qui concerne la détermination des distances basales, les états sec, mono-, bi-, et tri-hydraté ont été étudiés, pour prédire théoriquement l'évolution de la distance basale en fonction de la température et de la teneur en eau. Dans ce travail, on a également considéré que la teneur en eau à la surface reste constante à 298 K et 363 K. Tous les autres détails des simulations effectuées dans cette partie sont donnés à la section 3.3.

6.1 Distances basales

Les distances basales calculées aux deux températures sont présentées pour les états déshydratés, mono-hydraté, bi-hydraté, tri-hydraté, et tétra-hydraté à la figure 107, pour tous les cations étudiés dans ce travail. A l'état sec, les distances basales calculées sont presque identiques aux deux températures. En présence de l'eau dans l'espace interfoliaire, les distances basales sont plus sensibles à l'élévation de la température. On note alors une augmentation maximale de la distance basale d'environ 0,5 Å pour les états mono-hydraté et bi-hydraté, et une augmentation d'environ 1 Å à l'état tétra-hydraté dans le cas du rubidium. Ce léger accroissement de la distance basale peut être attribué à l'expansion thermique qui entraîne notamment la diminution de la densité de l'eau (Haar *et al.*, 1984) (augmentation du volume) lorsque la température croît. Toutefois, on remarque dans le cas des ions Li^+ et Sr^{2+} une diminution de la distance basale lorsque la température passe de 298 K à 363 K à l'état mono-hydraté. L'interprétation de cette observation n'est pas évidente et nécessiterait l'étude de

ces systèmes à des températures comprises dans l'intervalle considéré dans cette partie du travail. Les résultats de ce travail sont en accord avec les observations précédentes de Malikova *et al.* (2004a) pour le césium et le sodium à l'état mono-hydraté.

Les énergies d'hydratation et d'immersion ont également été déterminées aux deux températures considérées. Les valeurs obtenues ne varient pas de façon notable avec la température, et elles ne sont donc pas présentées ici. Ceci suggère que pour les modèles de montmorillonite étudiés, les différents états d'hydratation stables observés à 298 K existent également à 363 K. Les fonctions de distribution radiales et les nombres de coordination calculés n'ont également pas présenté des différences remarquables en fonctions de la température. Dans la suite, seuls les distributions atomiques et coefficients de diffusion seront exposés.

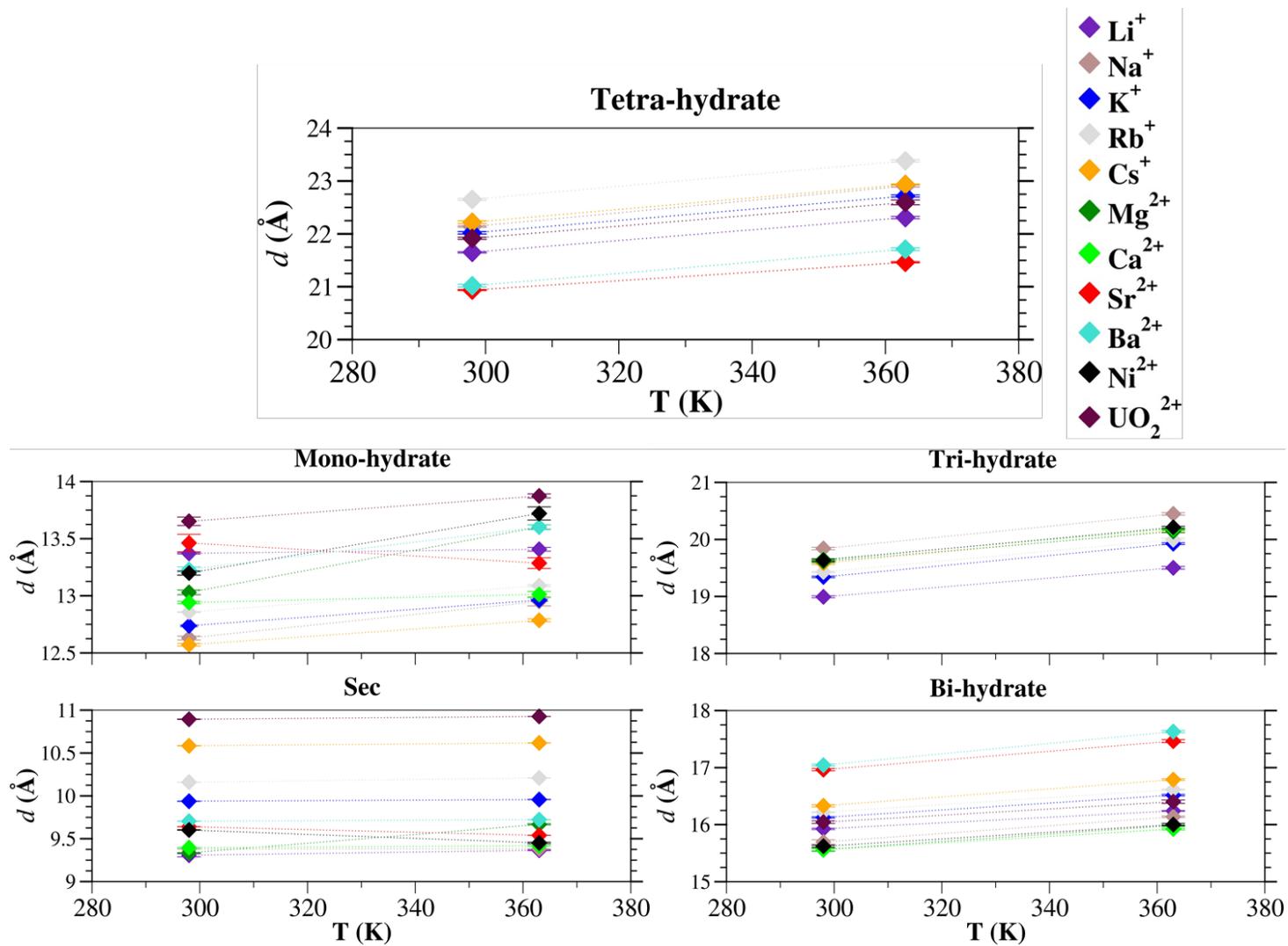


Figure 107 : Variation de la distance basale en fonction de la température pour différents cations et états d'hydratation.

6.2 Distribution atomique suivant la normale à la surface

Les distributions des atomes suivant l'axe z sont présentées pour les ions Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , et UO_2^{2+} , pour les états mono- et bi-hydraté dans l'espace interfoliaire, et également à la surface de la montmorillonite. Pour presque tous les ions étudiés, le nombre et les positions des pics observés au niveau des distributions atomiques dans l'espace interfoliaire sont similaires pour les deux températures étudiées. Dans le cas des ions Na^+ et Cs^+ , on note une légère redistribution des ions Na^+ , Cs^+ et des molécules d'eau entre les différents pics (figures 112 et 113). Dans le cas des ions Ca^{2+} (figure 114B), Sr^{2+} (figures 115A), et UO_2^{2+} (figure 117BC) la redistribution des atomes dans l'espace interfoliaire entraîne l'apparition de nouveaux pics à 363 K qui ne sont pas observés à 298 K. Avec le Ni^{2+} (figure 116A) la réorganisation des atomes à 363 K entraîne un léger déplacement des positions des pics dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté. Ces observations découlent de l'augmentation ou de la diminution (avec les ions Sr^{2+}) des distances basales correspondantes à l'état mono-hydraté, comme on peut le voir à la figure 107.

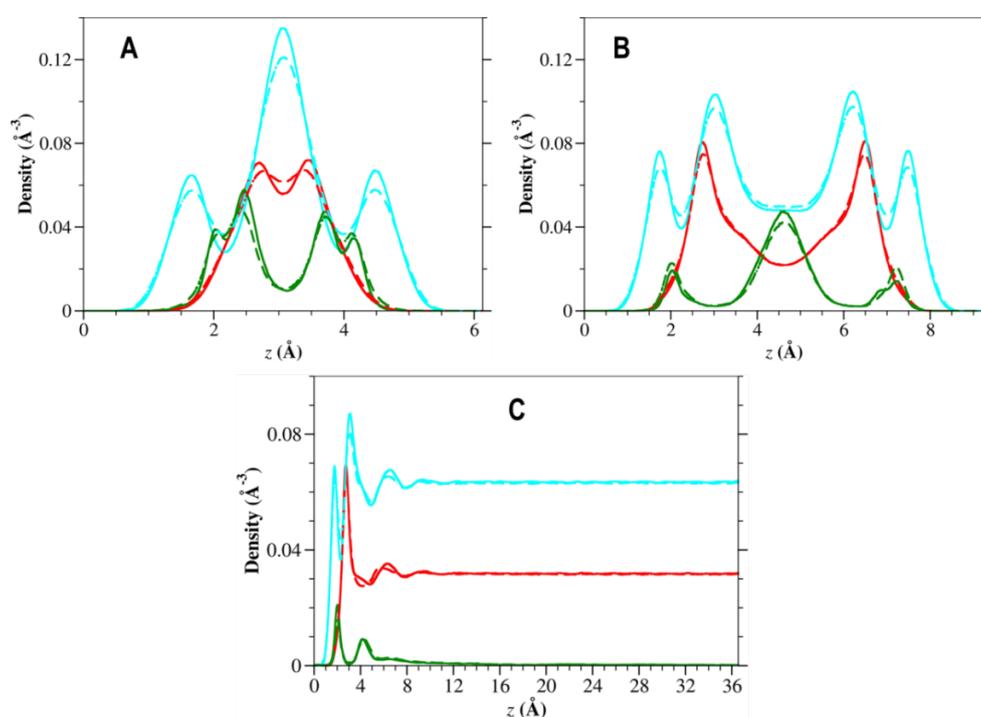


Figure 108 : Distribution du sodium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.

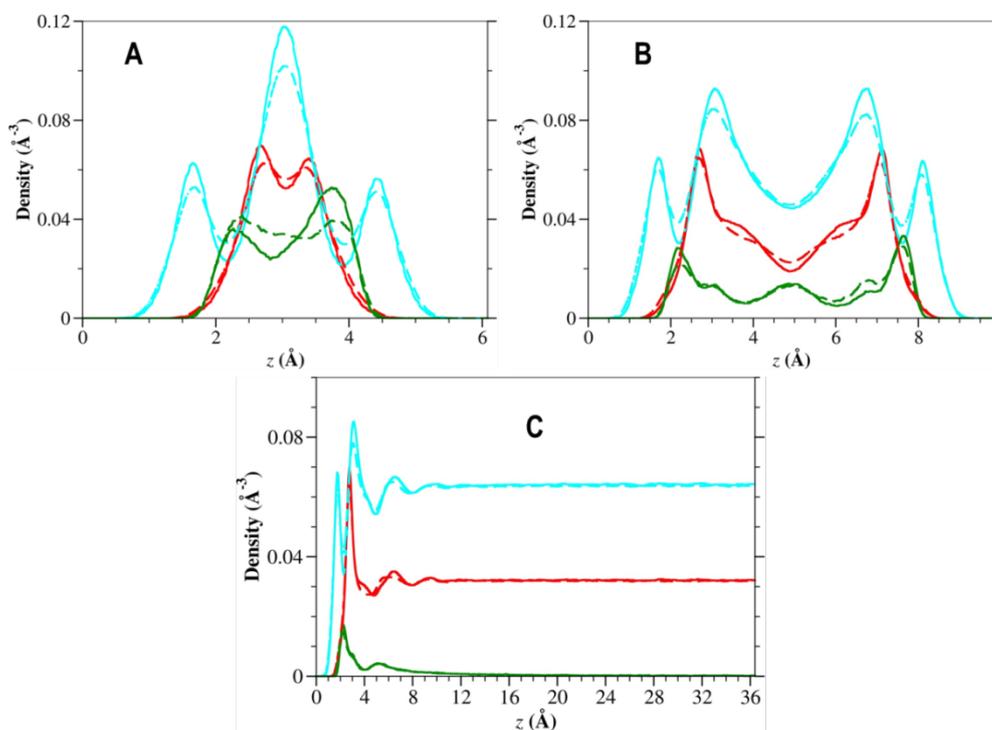


Figure 109 : Distribution du césium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états monohydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.

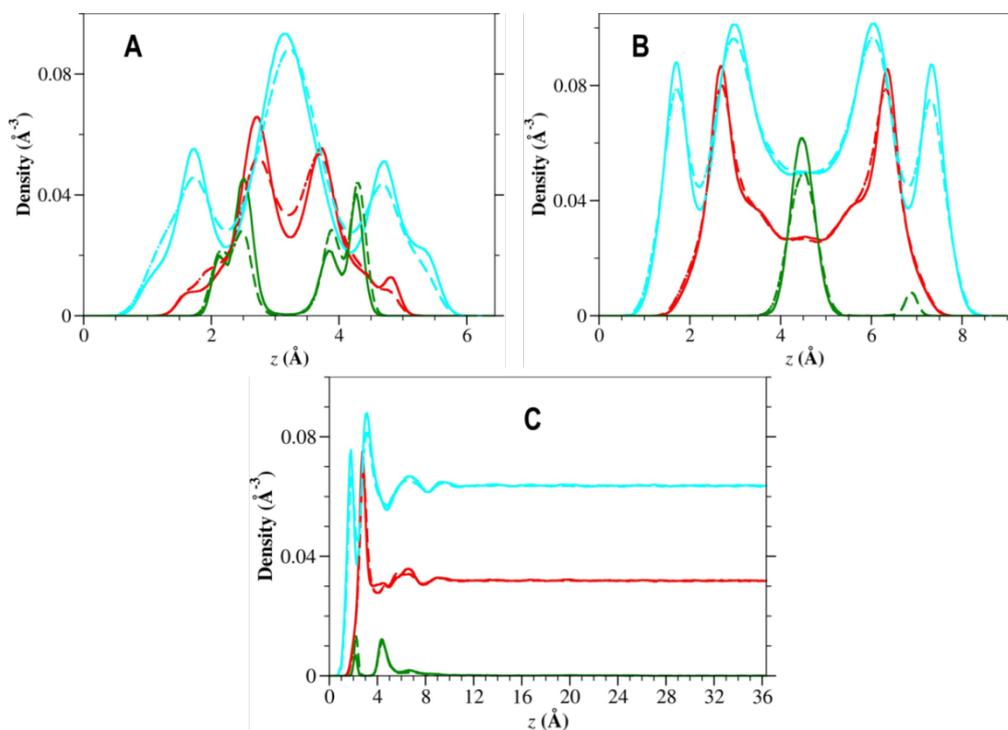


Figure 110 : Distribution du calcium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états monohydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.

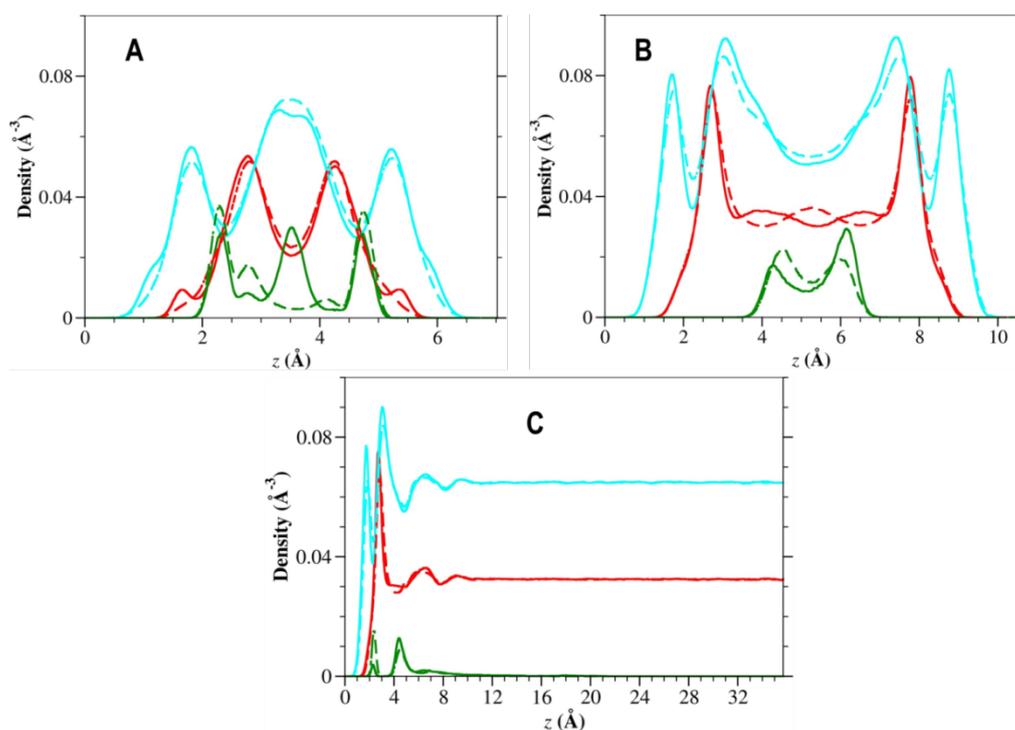


Figure 111 : Distribution du strontium (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états monohydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.

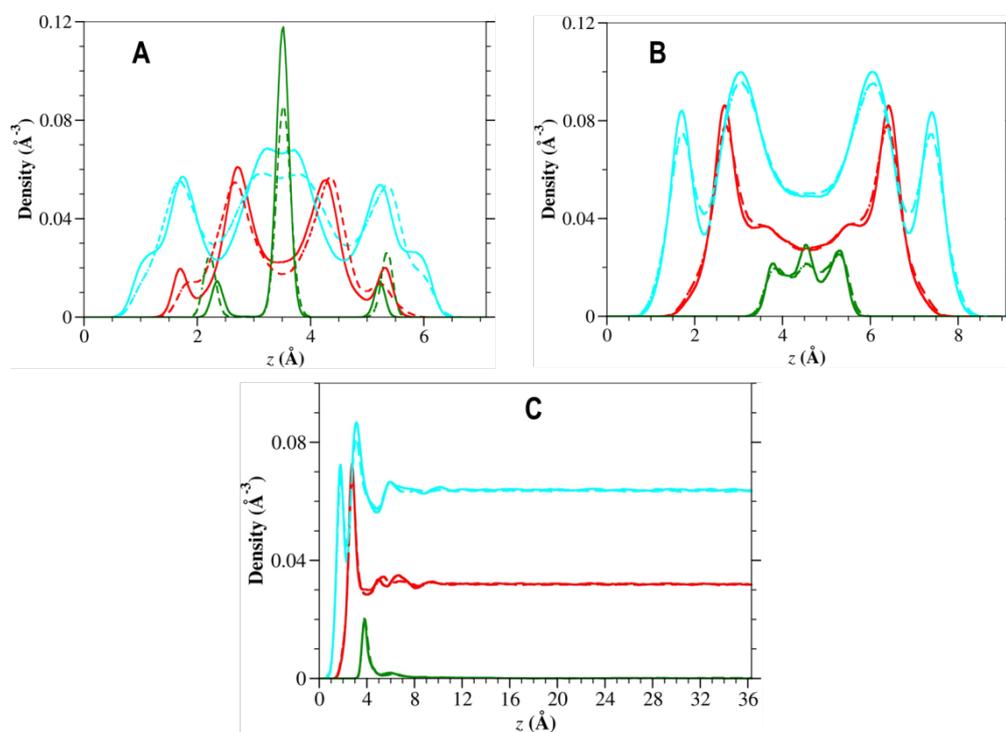


Figure 112 : Distribution du nickel (vert), et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états monohydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.

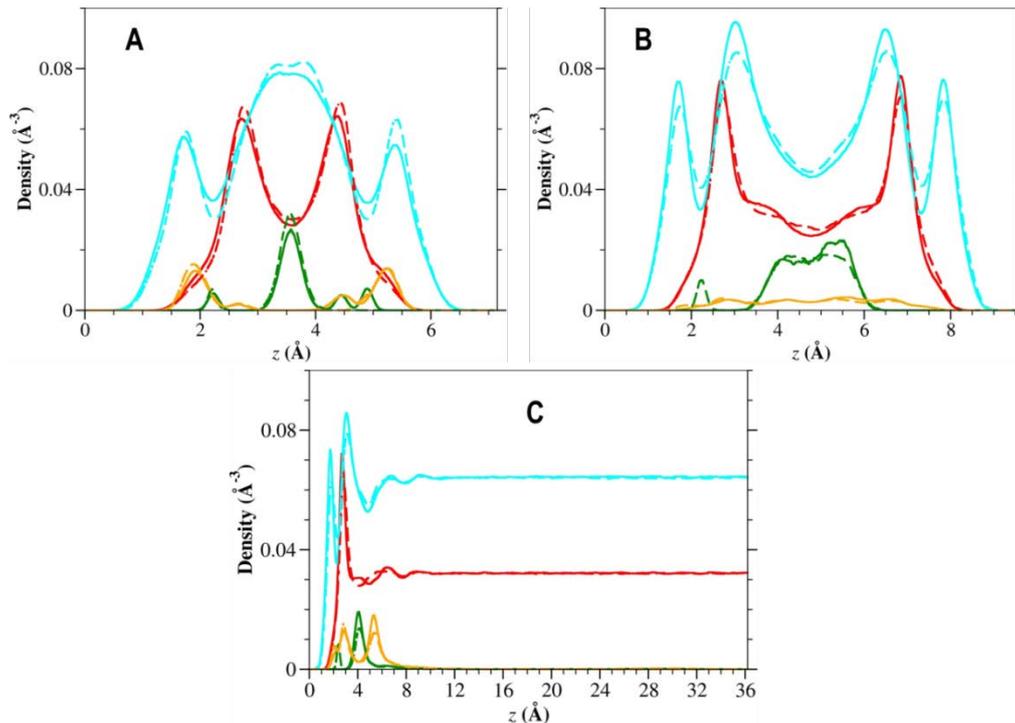


Figure 113 : Distribution de l'uranium (vert), des oxygènes de l'uranyle, et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) de la molécule d'eau suivant la direction z , à la surface de la montmorillonite. Les courbes sont présentées dans l'espace interfoliaire pour les états mono-hydraté (A) et bi-hydraté (B), et à la surface (C). Les lignes continues sont les courbes à 298 K et celles discontinues les résultats à 363 K.

6.3 Mobilité des ions et de l'eau

Les coefficients de diffusion de quelques-uns des cations étudiés sont présentés aux figures 118 et 119 dans les différentes régions définies dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite. Afin d'évaluer le facteur de retardement de la montmorillonite vis-à-vis des cations et de l'eau, les coefficients de diffusion à 363 K déterminés dans le «bulk» sont présentés dans les tableaux 29 et 30.

On peut voir sur les figures 118 et 119 que les coefficients de diffusion des cations et de l'eau augmentent avec la température, dans les régions (a) et (c), aussi bien dans l'espace interfoliaire qu'à la surface de la montmorillonite. Toutefois, on peut aisément remarquer que les mobilités des ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} dans l'espace interfoliaire à l'état mono-hydraté sont quasiment inchangés lorsque la température augmente. Les coefficients de diffusion de l'eau déterminés avec ces deux cations sont également plus petits que ceux des autres cations. Pour les deux températures considérées, les cations à affinités ioniques élevées ont les coefficients de diffusion les plus faibles, en raison de leurs sphères d'hydratation plus structurée et plus stable. Les coefficients de diffusion à 363 K dans l'espace

interfoliaire sont toujours inférieurs aux valeurs correspondantes dans le «bulk». Afin d'illustrer les mouvements de l'eau et des ions à la surface de l'argile, les contours atomiques sont présentés aux figures 120 et 121. On observe clairement sur ces figures que les contours des molécules d'eau sont plus dispersés à 363 K qu'à 298 K. Les contours des cations sont eux toujours localisés aux alentours des sites d'adsorption identifiés dans les chapitres précédents.

$D_{\text{bulk}} \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	
cation	Ce travail (modèle SPC flexible de l'eau)
Na ⁺	35,79 ± 3,50
Cs ⁺	47,04 ± 4,40
Ca ²⁺	19,27 ± 5,66
Sr ²⁺	13,54 ± 4,43
Ni ²⁺	19,94 ± 3,50
UO ₂ ²⁺	16,83 ± 2,64

Tableau 29 : Coefficients de diffusion des ions dans le bulk à 363 K déterminés dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau.

$D_{\text{bulk}} \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	
eau	Ce travail (modèle SPC flexible de l'eau)
H ₂ O (Na ⁺)	77,45 ± 2,08
H ₂ O (Cs ⁺)	82,79 ± 1,20
H ₂ O (Ca ²⁺)	75,58 ± 1,42
H ₂ O (Sr ²⁺)	69,37 ± 2,96
H ₂ O (Ni ²⁺)	73,70 ± 1,04
H ₂ O (UO ₂ ²⁺)	75,00 ± 0,50

Tableau 30 : Coefficients de diffusion de l'eau dans le « bulk » à 363 K déterminés dans ce travail (voir section 3.3.5) avec le modèle SPC de l'eau.

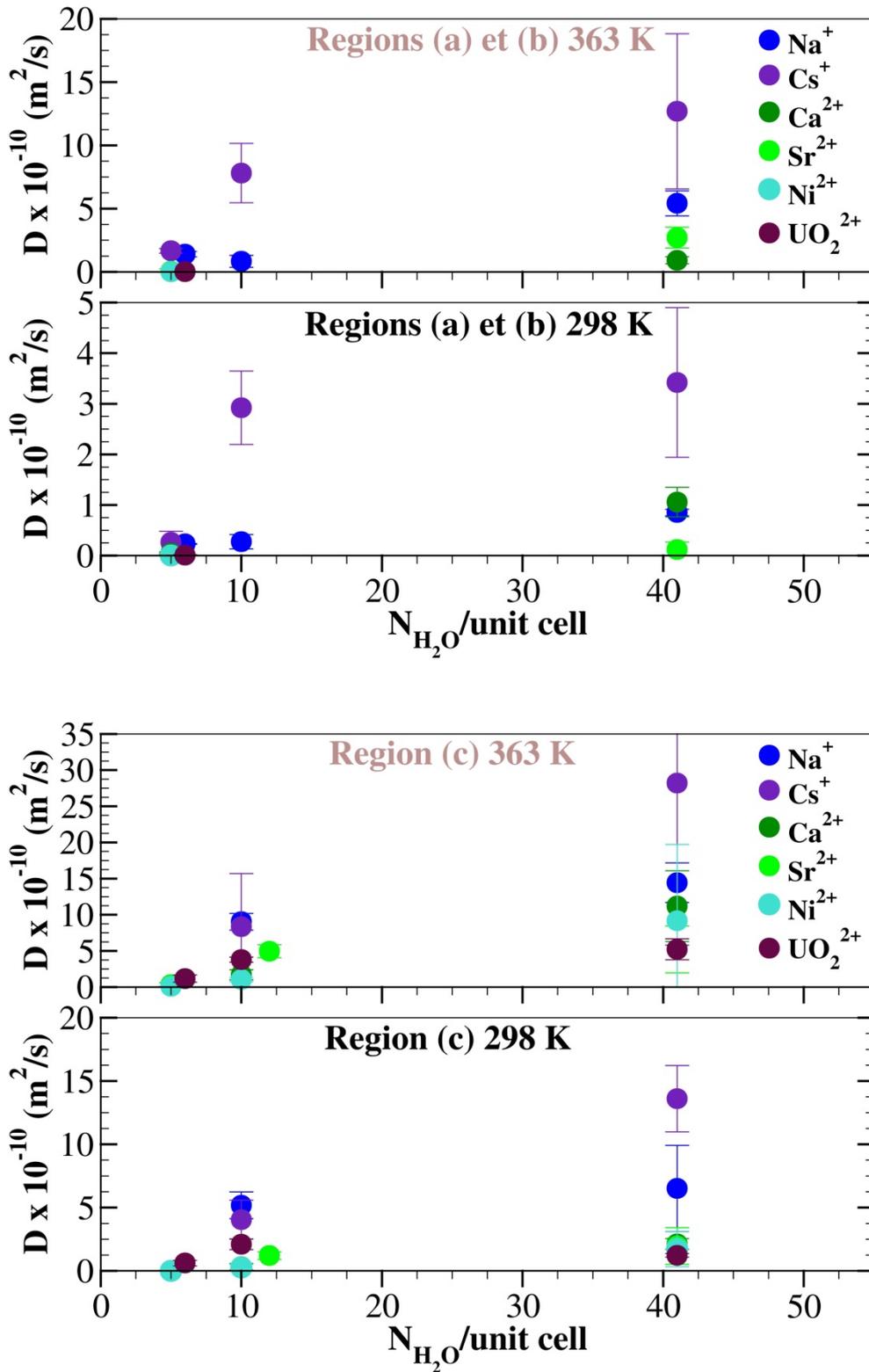


Figure 114 : Coefficients de diffusion des ions dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. Les valeurs présentées pour 41 H₂O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, et bi-, tri- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c).

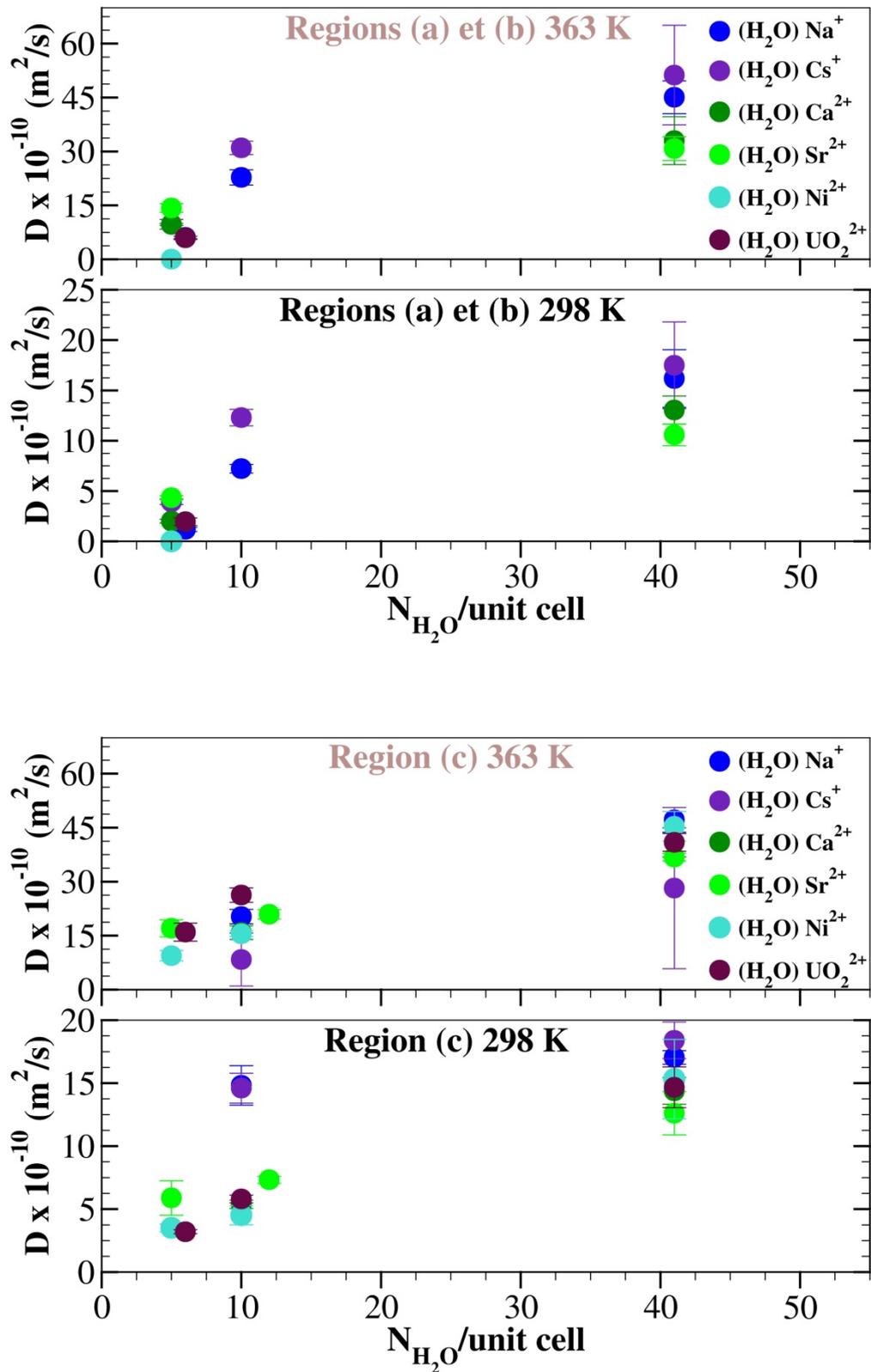


Figure 115 : Coefficients de diffusion de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. Les valeurs présentées pour 41 H₂O/unité correspondent à la diffusion en surface, tandis que les autres représentent les états mono-, et bi-, tri- hydratés de l'espace interfoliaire. Les résultats sont présentées pour les régions (a), (b) et (c).

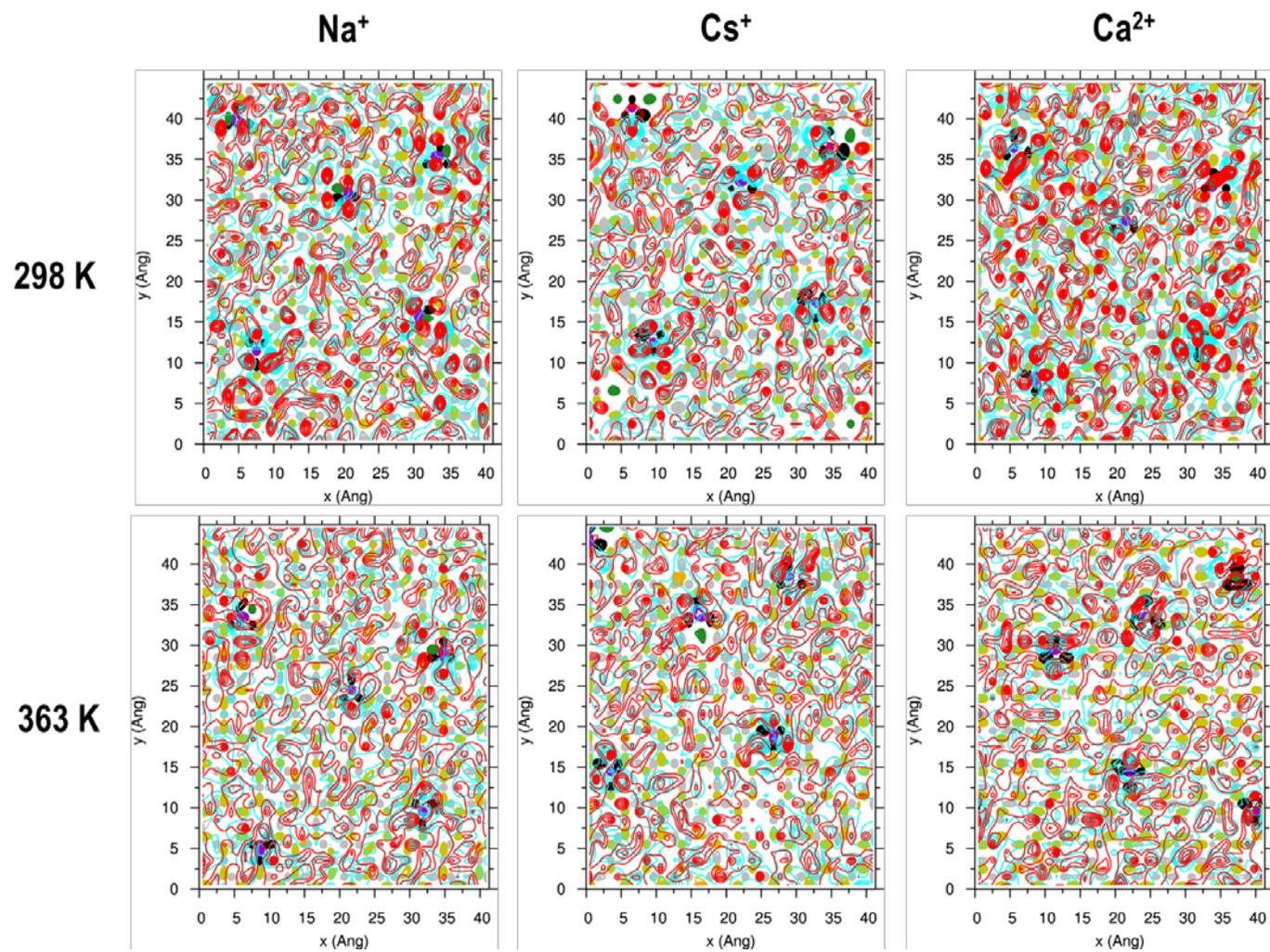


Figure 116 : Contours atomiques à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. En vert et orange (sodium, césium ou calcium), en rouge (oxygènes de l'eau), et en cyan (hydrogènes de l'eau). Les molécules oxygènes et hydrogènes représentés correspondent aux premiers pics des distributions de ces différents atomes aux figures 111C, 112C, et 113C.

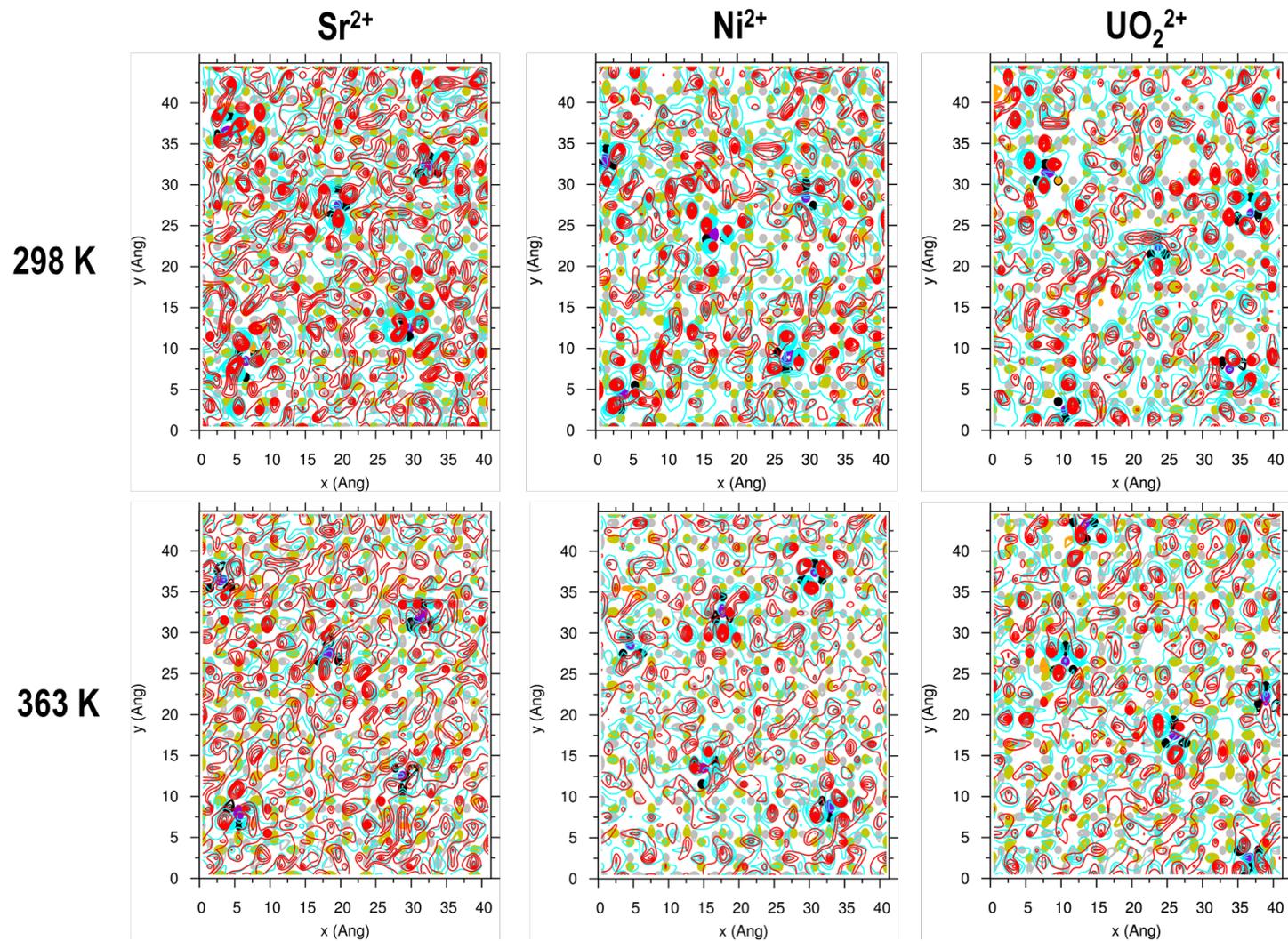


Figure 117 : Contours atomiques à la surface de la montmorillonite à 298 K et 363 K. En vert et orange (strontium, nickel, ou uranium), en rouge (oxygènes de l'eau), et en cyan (hydrogènes de l'eau). Les molécules oxygènes et hydrogènes représentés correspondent aux premiers pics des distributions de ces différents atomes aux figures 114C, 115C, et 116C.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'influence de la température a été étudiée sur les propriétés d'hydratation de la montmorillonite et sur l'adsorption et la mobilité des ions et de l'eau. Les distances basales calculées pour différents cations dans l'espace interfoliaire et pour différents teneurs en eau présentent une variation de 0,5 à 1 Å lorsque la température augmente de 298 à 363 K. Cette variation de la distance basale entraîne la réorganisation des atomes dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite, qui se résumant à une simple redistribution des atomes entre les pics, et dans certains cas, à l'apparition de nouveaux pics dans l'espace interfoliaire. Toutefois, les positions des différents pics observés sont généralement les mêmes. Les fonctions de distribution radiales et nombres de coordination déterminées pour les cations étudiés sont semblables aux deux températures, ce qui indique que malgré l'augmentation de la température, les cations conservent les mêmes sites d'adsorption à la surface de la montmorillonite. La mobilité des cations et de l'eau s'amplifie avec l'augmentation de la température, mais reste tout de même inférieure à celles observées dans le «bulk».

Conclusion Générale et Perspectives

Au cours de ce travail, les propriétés d'hydratation de la montmorillonite, ainsi que l'adsorption et la mobilité des ions dans l'espace interfoliaire et la surface de l'argile ont été étudiées à 298 K à 363K. Les ions étudiés comprenaient aussi bien des cations monovalents que des cations divalents que l'on retrouve dans les smectites naturelles, ou qui sont susceptibles de s'y retrouver dans les conditions du stockage des déchets nucléaire en couche géologique profonde.

Dans la littérature il a été clairement démontré que les propriétés d'hydratation des argiles, ainsi que l'adsorption et la diffusion des ions et de l'eau dans ces matériaux dépendent de leur charge totale et de la répartition de cette dernière entre les feuillets tétraédriques et octaédriques. Pour une argile de charge totale donnée (0,75 |e|), et pour une distribution de cette charge entre les feuillets octaédriques (0,50 |e|) et tétraédriques (0,25 |e|), la première partie de ce travail de thèse a permis de mesurer l'influence de la répartition des sites de substitution dans les feuillets sur les propriétés de la montmorillonite. Pour le faire, trois modèles de montmorillonite ont été développés en tenant compte de la diversité structurale qui émane de la distribution des substitutions isomorphiques dans les feuillets des smectites. Ces derniers ont une même charge totale répartie de façon similaire entre les feuillets tétraédriques et octaédriques, mais différent entre eux de par les positions des substitutions isomorphiques dans les feuillets. Ils ont été utilisés afin de vérifier si les propriétés de la montmorillonite sont affectées en fonction de l'arrangement des substitutions dans les feuillets, et si cette influence dépend de la nature du cation interfoliaire. Les résultats obtenus ont montré que les distances basales ne sont pas affectées par le modèle utilisé, un constat somme toute logique dans la mesure où les espaces interfoliaires des trois modèles contiennent le même nombre de d'atomes. L'analyse des propriétés d'hydratation a montré que l'énergie d'hydratation de la montmorillonite varie en fonction du modèle d'argile utilisé. Les écarts observés entre les trois modèles de montmorillonite s'amoinissent lorsque la teneur en eau augmente dans l'espace interfoliaire, et lorsque l'affinité ionique du cation augmente. Les énergies d'immersion et chaleurs d'adsorption sont moins affectées par le modèle utilisé. Ces propriétés ont permis d'identifier les états d'hydratation stables qui ont été exploités pour l'étude de la structure et de la mobilité.

Les distributions des atomes suivant le plan parallèle et suivant la direction perpendiculaire à la surface de l'argile ont également été comparées pour les trois modèles, permettant ainsi d'observer que la répartition des atomes à la surface de la montmorillonite diffère légèrement selon l'arrangement des substitutions dans les feuillets. Ces différences sont plus importantes dans le cas des cations à faible affinité ionique. Le calcul des fonctions de distribution radiales et nombres de coordination des cations vis-à-vis des différents oxygènes de la surface de l'argile a révélé des valeurs similaires pour les trois modèles d'argile étudiés. Dans les trois cas, les cations étudiés ont la même attirance pour les centres

les plus électronégatifs de la surface de l'argile. L'analyse détaillée des fonctions de la coordination des cations vis-à-vis des différents types d'oxygènes définis par le champs de forces CLAYFF à la surface de l'argile a permis de mettre en évidence les sites d'adsorption reportés dans la littérature, et d'autres sites qui n'avaient pas encore été observé auparavant.

Le calcul des coefficients de diffusion a permis de noter indique une légère influence de l'arrangement des substitutions dans les feuillets sur la mobilité des cations à faible affinité ionique, mais une influence négligeable sur la mobilité de l'eau.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'adsorption et la mobilité de quelques cations ont été étudiées à la surface de la montmorillonite, en comparaison avec ce qui a été observé dans le chapitre précédent dans l'espace interfoliaire. On s'est notamment intéressé aux distributions atomiques suivant l'axe normal et suivant le plan parallèle à la surface de l'argile, aux fonctions de distribution radiales et nombres de coordination, et enfin aux coefficients de diffusion.

La comparaison entre les distributions atomiques à la surface et dans l'espace interfoliaire a permis de montrer que l'organisation des atomes dans l'espace interfoliaire diffère de celle à la surface, puisque les mouvements des atomes à la surface sont moins restreints suivant la direction z. On a pu observer que malgré le nombre de molécules d'eau élevé et la taille du pore plus grande à la surface de la montmorillonite, les ions Ca^{2+} , et Sr^{2+} qui préfèrent être hydratés dans l'espace interfoliaire forment des complexes SI à la surface de l'argile. La comparaison des résultats obtenus dans ce travail avec les ceux de la littérature a permis d'observer souligner que la charge totale de l'argile, ainsi que la répartition des charges entre les feuillets octaédriques et tétraédriques, et la présence d'ions compétiteurs influence la distribution des atomes à la surface de la montmorillonite. On a aussi observé que de tous les cations étudiés, seuls les ions Ni^{2+} et UO_2^{2+} forment exclusivement des complexes SE à la surface de l'argile. Les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} forment aussi bien des complexes SI que des complexes SE à la surface de la montmorillonite. Les complexes SI formés par ces cations contiennent uniquement des atomes O_{bis} dans la première sphère de coordination, alors que l'on a pu observer que les atomes O_b s'y retrouvent aussi lorsqu'il s'agit de l'espace interfoliaire. En ce qui concerne la mobilité, on note de manière générale que les cations et les molécules d'eau sont plus mobiles à la surface que dans l'espace interfoliaire, et que mais les valeurs calculées à la surface de la montmorillonite demeurent inférieure à celle dans le « bulk ». Dans le cas du nickel, la différence entre les deux pores 2 ordres de gradeurs dans la région (c). Dans les deux types de pores et les différentes régions étudiés, plus l'affinité ionique est élevée, moins les cations sont mobiles.

L'influence de la température a été étudiée sur les propriétés d'hydratation de la montmorillonite et sur l'adsorption et la mobilité des ions et de l'eau. Les distances basales calculées pour différents

cations dans l'espace interfoliaire et pour différentes teneurs en eau présentent une variation de 0,5 à 1 Å lorsque la température augmente de 298 à 363 K. Cette variation de la distance basale entraîne la réorganisation des atomes dans l'espace interfoliaire et à la surface de la montmorillonite, qui se résume à une simple redistribution des atomes entre les pics, et dans certains cas, à l'apparition de nouveaux pics dans l'espace interfoliaire. Toutefois, les positions des différents pics observés sont généralement les mêmes. Les fonctions de distribution radiales et nombres de coordination déterminées pour les cations étudiés sont semblables aux deux températures, ce qui indique que malgré l'augmentation de la température, les cations conservent les mêmes sites d'adsorption à la surface de la montmorillonite. La mobilité des cations et de l'eau s'amplifie avec l'augmentation de la température, mais reste tout de même inférieure à celles observées dans le «bulk».

Comme la plupart des résultats des simulations moléculaires, il est difficile d'établir un lien direct entre les résultats obtenus dans ce travail et les données macroscopiques nécessaires pour modéliser et prédire le comportement des radionucléides dans les argiles. Néanmoins, les modèles microscopiques utilisés dans ce travail nous ont permis de générer des tendances concernant l'évolution des propriétés de différents cations dans les argiles. Pour certaines des propriétés étudiées, les modèles employés sont même capables de prédire correctement les observations expérimentales. Les résultats obtenus dans la première partie de ce travail montrent que l'hétérogénéité structurale des argiles doit être intégrée afin de concevoir des modèles microscopiques se rapprochant le plus possible de la réalité. Les modèles de montmorillonite développés dans ce travail montrent une corrélation entre l'arrangement des substitutions dans les feuillets octaédriques et surtout tétraédriques de l'argile et ses propriétés d'hydratation en fonction du cation présent et de la teneur en eau. Or la montmorillonite compte un nombre très faible de substitutions isomorphiques dans le feuillet tétraédrique. De tels modèles peuvent donc être développés pour mesurer et effectuer le même type d'études avec des argiles de charge tétraédrique plus élevée. Ce rôle clé des substitutions tétraédriques s'est également observé à travers les différents sites d'adsorption identifiés. La préférence des cations étudiés vis-à-vis de ces différents sites a été déterminée d'un point de vue statistique, mais ceci mériterait que l'on s'y intéresse d'un point de vue énergétique, en déterminant les potentiels de force moyenne d'adsorption des cations dans ces différents sites.

Bibliographie

Aaberg, M., Ferri, D., Glaser, J., and Grenthe, I. (1983). Structure of the hydrated dioxouranium(VI) ion in aqueous solution. An X-ray Diffraction and proton NMR study. *Inorg. Chem.* 22, 3986–3989.

AIEA (2013). Managing Radioactive Waste.

Alexandre, M., and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. Reports* 28, 1–63.

Allen, M.P., and Tildesley, D.J. (1987). Computer Simulations of Liquids (Oxford: Clarendon, Press).

Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., and Reich, T. (1997). Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.* 36, 4676–4683.

Andra (2005a). Dossier 2005: Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue - Résultats et perspectives (Châtenay-Malabry: ANDRA).

Andra (2005b). Dossier 2005: Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argile - Synthèse (Châtenay-Malabry: ANDRA).

Andra (2012a). Inventaire National des matières et déchets radioactifs - En Résumé.

Andra (2012b). Inventaire National des matières et déchets radioactifs - Catalogue descriptif des familles.

Aqvist, J. (1990). Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations. *J. Phys. Chem.* 94, 8021–8024.

Argyris, D., Ho, T., Cole, D.R., and Striolo, A. (2011a). Molecular dynamics studies of interfacial water at the alumina surface. *J. Phys. Chem. C* 115, 2038–2046.

Argyris, D., Ashby, P.D., and Striolo, A. (2011b). Structure and orientation of interfacial water determine Atomic Force Microscopy Results: Insights from molecular dynamics simulations. *ACS Nano* 5, 2215–2223.

Baeyens, B., and Bradbury, M.H. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* 27, 199–222.

Barshad, I. (1955). Adsorption and swelling properties of clay-water systems. *Bull. Californian Dep. Nat. Ressour. Div. Mines* 169, 77.

Berend, I. (1991). Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. The mechanisms of hydration of homoionic montmorillonites for relative pressures lower than 0,95.

Berend, I., Cases, J.-M., Francois, M., Uriot, J.-P., Michot, L., 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 Clay Miner.* 43, 324–336.

Berendsen, H., Postma, J., van Gunsteren, W., and Hermans, J. (1981). Interaction models for water in relation to protein hydration. In *Intermolecular Forces*, B. Pullman, ed. (D. Reidel Publishing Company), pp. 331–342.

Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R., and Straatsma, T.P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* 91, 6269–6271.

Bergaya, F. (2006). *Handbook of clay science* (Oxford: Elsevier).

Bergaya, F., and Lagaly, G. (2006). Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In "Developments in Clay Science" by B.K.G.T. and G.L. Faiza Bergaya, ed. (Elsevier), pp. 1–18.

Berghout, A., Tunega, D., and Zaoui, A. (2010). Density Functional Theory (DFT) study of the hydration steps of $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ -exchanged montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 58, 174–187.

Boek, E.S., Coveney, P.V., and Skipper, N.T. (1995a). Molecular modeling of clay hydration: A study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites. *Langmuir* 11, 4629–4631.

Boek, E.S., Coveney, P.V., and Skipper, N.T. (1995b). Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12608–12617.

Bopp, P. (1987). Molecular dynamics computer simulations of solvation in hydrogen bonded systems. *Pure Appl. Chem.* 59, 1071–1082.

Bostick, B.C., Vairavamurthy, M.A., Karthikeyan, K.G., and Chorover, J. (2002). Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2670–2676.

Botan, A., Rotenberg, B., Marry, V., Turq, P., and Noetinger, B. (2010). Carbon dioxide in montmorillonite clay hydrates: Thermodynamics, structure, and transport from molecular simulation. *J. Phys. Chem. C* 114, 14962–14969.

Bourg, I.C., and Sposito, G. (2010). Connecting the molecular scale to the continuum scale for diffusion processes in smectite-rich porous media. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2085–2091.

Bourg, I.C., Sposito, G., and Bourg, A.C.M. (2006). Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. *Clays Clay Miner.* 54, 363–374.

Bradbury, M.H., and Baeyens, B. (2003). Near field sorption data bases for compacted MX-80 bentonite for performance assessment of a high level radioactive waste repository in opalinus clay host rock (Villigen: Paul-Scherrer-Institut).

Brindley, G.W., and Brown, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification* (New York: Mineralogical Society).

- Caillaud, J., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Marchand, D., Parneix, J.-C., Rassineux, F., and Sammartino, S. (2001). Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne. Analyses minéralogiques et géochimiques du forage EST205. Rapport final d'opération.
- Caine, M., Dyer, G., Holder, J.V., Osborne, B.N., Matear, W.A., McCabe, R.W., Mobbs, D., Richardson, S., and Wang, L. (1999). The Use of Clays as Sorbents and Catalysts In "Natural microporous materials in environmental technology" by P. Misaelides, F. Macáček, T.J. Pinnavaia, and C. Colella, eds. (Springer Netherlands), pp. 49–69.
- Calvet, R. (1973a). Hydration of montmorillonite and diffusion of exchangeable cations. 1. Hydration of montmorillonite saturated by monovalent cations. *Ann. Agron.* 24, 77–133.
- Calvet, R. (1973b). Hydration of montmorillonite and diffusion of exchangeable cations. 2. Diffusion of exchangeable cations in montmorillonite. *Ann. Agron.* 24, 135–217.
- Cancela, D.G., Huertas, F.J., Romero Taboada, E., Sánchez-Rasero, F., and Hernández Laguna, A. (1997). Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption. *J. Colloid Interface Sci.* 185, 343–354.
- Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., and Poirier, J.E. (1992). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730–2739.
- Cases, J.M., Berend, I., Francois, 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+} , and Ba^{2+} exchanged forms. *Clays Clay Miner.* 45, 8–22.
- Cebula, D.J. (1981). Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by Quasi-elastic Neutron Scattering. *Clays Clay Miner.* 29, 241–248.
- Chan, L.H., Edmond, J.M., Thompson, G., and Gillis, K. (1992). Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 108, 151–160.
- Chan, L.-H., Alt, J.C., and Teagle, D.A.. (2002). Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater–basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A. *Earth Planet. Sci. Lett.* 201, 187–201.
- Chang, F.-R.C., Skipper, N.T., and Sposito, G. (1995). Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir* 11, 2734–2741.
- Chang, F.-R.C., Skipper, N.T., and Sposito, G. (1997). Monte Carlo and molecular dynamics simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates. *Langmuir* 13, 2074–2082.
- Chang, F.-R.C., Skipper, N.T., and Sposito, G. (1998). Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. *Langmuir* 14, 1201–1207.
- Chantawong, V., Harvey, N.W., and Bashkin, V.N. (2003). Comparison of heavy metal adsorptions by Thai Kaolin and Ballclay. *Water Air Soil Poll* 148, 111–125.

- Chatterjee, A., Iwasaki, T., Ebina, T., and Miyamoto, A. (1999). A DFT study on clay–water interaction in montmorillonite and beidellite. *Comput. Mater. Sci.* *14*, 119–124.
- 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. *J. Chem. Phys.* *120*, 3414–3424.
- Chavez-Paez, M., De Pablo, L., and De Pablo, J.J. (2001a). Monte Carlo simulations of Ca–montmorillonite hydrates. *J. Chem. Phys.* *114*, 10948–10953.
- Chavez-Paez, M., Van Workum, K., De Pablo, L., and De Pablo, J.J. (2001b). Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates. *J. Chem. Phys.* *114*, 1405.
- Chiou, C.T., and Rutherford, D.W. (1997). Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite Clays. *Clays Clay Min.* *45*, 867–880.
- Chisholm-Brause, C., Conradson, S.D., Buscher, C.T., Eller, P.G., and Morris, D.E. (1994). Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* *58*, 3625–3631.
- Churakov, S.V. (2013). Mobility of Na and Cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* *47*, 9816–9823.
- Cleall, P.J., Melhuish, T.A., and Thomas, H.R. (2006). Modelling the three-dimensional behaviour of a prototype nuclear waste repository. *Eng. Geol.* *85*, 212–220.
- Coughtrey, P.J., Thorne, M.C. (1983). Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems: A critical review of data (A.A. Balkema).
- Cuadros, J. (1997). Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *Am. J. Sci.* *297*, 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. *Am. J. Sci.* *299*, 289–308.
- Cygan, R.T., Liang, J.-J., and Kalinichev, A.G. (2004a). Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *J. Phys. Chem. B* *108*, 1255–1266.
- Cygan, R.T., Guggenheim, S., and Koster, van G. (2004b). Molecular models for the intercalation of methane hydrate complexes in montmorillonite clay. *J. Phys. Chem. B* *108*, 15141–15149.
- Cygan, R.T., Greathouse, J.A., Heinz, H., and Kalinichev, A.G. (2009). Molecular models and simulations of layered materials. *J. Mater. Chem.* *19*, 2470–2481.
- Davis, J.A., and Hayes, K.F. (1987). Geochemical processes at mineral surfaces: An overview in "Geochemical processes at mineral surfaces" (American Chemical Society), pp. 2–18.

- De Pablo, L., Chavez, M.L., and De Pablo, J.J. (2005). Stability of Na-, K-, and Ca-montmorillonite at high temperatures and pressures: A Monte Carlo simulation. *Langmuir* 21, 10874–10884.
- Ebina, T., Iwasaki, T., Onodera, Y., and Chatterjee, A. (1999). A comparative study of DFT and XPS with reference to the adsorption of caesium ions in smectites. *Comput. Mater. Sci.* 14, 254–260.
- Emsley, J. (2011). *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements* (Oxford; New York: Oxford University Press).
- Fahn, R., and Schall, N. (1985). Über die Verwendung von Bentoniten in Wasch- und Reinigungsmitteln. *Tenside Deterg.* 22, 57–61.
- Ferrage, E. (2004). Étude 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'argilité du site Meuse-Haute Marne (Grenoble 1).
- 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. *Am. Mineral.* 90, 1358–1374.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., and Drits, V.A. (2007a). Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Mineral.* 92, 1731–1743.
- Ferrage, E., Kirk, C.A., Cressey, G., and Cuadros, J. (2007b). Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part I: Structure evolution. *Am. Mineral.* 92, 994–1006.
- Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jiménez-Ruiz, M., and Cuello, G.J. (2011). Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *J. Phys. Chem. C* 115, 1867–1881.
- Flury, M., and Gimmi, T.F. (2002). Solute diffusion in "Methods of soil analysis Part 4-physical methods" by J.H. Dane, and G.C. Topp, eds. (Madison, WI: Soil Science Society of America), pp. 1323–1351.
- Fogiel, M. (1981). *The physical chemistry problem solver* (REA. Research and Education Association).
- Frenkel, D., and Smit, B. (1996). *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications* (Academic Press, Incorporated).
- Fu, M.H., Zhang, Z.Z., and Low, P.F. (1990). Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water; hysteresis. *Clays Clay Miner.* 38, 485–492.

Fulton, J.L., Heald, S.M., Badyal, Y.S., and Simonson, J.M. (2003). Understanding the effects of concentration on the solvation structure of Ca^{2+} in aqueous solution. I: The perspective on local structure from EXAFS and XANES. *J. Phys. Chem. A* 107, 4688–4696.

Gale, J.D. (1997). GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 629–637.

Gimmi, T., and Kosakowski, G. (2011). How mobile are sorbed cations in clays and clay rocks? *Environ. Sci. Technol.* 45, 1443–1449.

Glaus, M.A., Frick, S., Rossé, R., and Loon, L.R.V. (2010). Comparative study of tracer diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1999–2010.

González S., F., Van Loon, L.R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M.A., and Diamond, L.W. (2008). Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Appl. Geochem.* 23, 3840–3851.

Goreham, V., Lake, C.B., Gagnon, G.A., and Cardenas, G. (2007). Aluminium migration through a geosynthetic clay liner. *Geosynth. Int.* 14, 201–210.

Gournis, D., Lappas, A., Karakassides, M., Töbrens, D., and Moukarika, A. (2008). A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. *Phys. Chem. Min.* 35, 49–58.

Greathouse, J.A., and Cygan, R.T. (2005). Molecular dynamics simulation of uranyl (VI) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3580–3586.

Greathouse, J.A., and Cygan, R.T. (2006). Water structure and aqueous uranyl (VI) adsorption equilibria onto external surfaces of beidellite, montmorillonite, and pyrophyllite: Results from molecular simulations. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3865–3871.

Greathouse, J.A., and Storm, E.W. (2002). Calcium hydration on montmorillonite clay surfaces studied by Monte Carlo simulation. *Mol. Simul.* 28, 633–647.

Greathouse, J.A., Refson, K., and Sposito, G. (2000). Molecular dynamics simulation of water mobility in magnesium-smectite hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 11459–11464.

Greathouse, J.A., Durkin, J.S., Larentzos, J.P., and Cygan, R.T. (2009). Implementation of a Morse potential to model hydroxyl behavior in phyllosilicates. *J. Chem. Phys.* 130, 134713.

Greenwell, H.C., Jones, W., Coveney, P.V., and Stackhouse, S. (2006). On the application of computer simulation techniques to anionic and cationic clays: A materials chemistry perspective. *J. Mater. Chem.* 16, 708–723.

Grim, R.E. (1962). Applied clay mineralogy (McGraw-Hill).

Guggenheim, S., and Martin, R.T. (1995). Definition of clay and clay mineral; joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Miner.* 43, 255–256.

- Guilbaud, P., and Wipff, G. (1993). Hydration of uranyl (UO_2^{2+}) cation and its nitrate ion and 18-crown-6 adducts studied by molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem.* 97, 5685–5692.
- Güven, N. (1992). Molecular aspects of clay-water interactions in "Clay-water interface and its rheological implications" (The Clay Minerals Society), pp. 1–80.
- Haar, L., Gallagher, J.S., and Kell, G.S. (1984). NBS/NRC steam tables: Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units (Washington: Hemisphere Pub. Corp.).
- Harsányi, I., Pusztai, L., Soetens, J.-C., and Bopp, P.A. (2006). Molecular dynamics simulations of aqueous RbBr-solutions over the entire solubility range at room temperature. *J. Mol. Liq.* 129, 80–85.
- Harsányi, I., Bopp, P.A., Vrhovšek, A., and Pusztai, L. (2011). On the hydration structure of LiCl aqueous solutions: A reverse Monte Carlo based combination of diffraction data and molecular dynamics simulations. *J. Mol. Liq.* 158, 61–67.
- Harvey, C.C., and Murray, H.H. (1997). Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. *Appl. Clay Sci.* 11, 285–310.
- Heinz, H., and Suter, U.W. (2004). Surface structure of organoclays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2239–2243.
- Heinz, H., Koerner, H., Anderson, K.L., Vaia, R.A., and Farmer, B.L. (2005). Force field for mica-type silicates and dynamics of octadecylammonium chains grafted to montmorillonite. *Chem. Mater.* 17, 5658–5669.
- Hendricks, S.B., Nelson, R.A., and Alexander, L.T. (1940). Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1457–1464.
- Hennig, C., Tutschku, J., Rossberg, A., Bernhard, G., and Scheinost, A.C. (2005). Comparative EXAFS investigation of uranium (VI) and (IV) aquo chloro complexes in solution using a newly developed spectroelectrochemical. *Cell. Inorg. Chem.* 44, 6655–6661.
- Herrero, C.P., and Sanz, J. (1991). Short-range order of the Si, Al distribution in layer silicates. *J. Phys. Chem. Solids* 52, 1129–1135.
- Herrero, C.P., Sanz, J., and Serratos, J.M. (1985). Tetrahedral cation ordering in layer silicates by ^{29}Si NMR spectroscopy. *Solid State Commun.* 53, 151–154.
- Hill, J.R., and Sauer, J. (1994). Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica. *J. Phys. Chem.* 98, 1238–1244.
- Hill, J.-R., and Sauer, J. (1995). Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates. *J. Phys. Chem.* 99, 9536–9550.
- Hinchliffe, A. (2008). Molecular modelling for beginners (Wiley).

- Ho, T.A., Argyris, D., Papavassiliou, D.V., Striolo, A., Lee, L.L., and Cole, D.R. (2011). Interfacial water on crystalline silica: a comparative molecular dynamics simulation study. *Mol. Simul.* 37, 172–195.
- Holmboe, M., and Bourg, I.C. (2014). Molecular dynamics simulations of water and sodium diffusion in smectite interlayer nanopores as a function of pore size and temperature. *J. Phys. Chem. C* 118, 1001–1013.
- Hoover, W.G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* 31, 1695–1697.
- Hwang, S., Blanco, M., Demiralp, E., Cagin, T., and Goddard, W.A. (2001). The MS-Q force field for clay minerals: Application to oil production. *J. Phys. Chem. B* 105, 4122–4127.
- James, R.H., and Palmer, M.R. (2000). Marine geochemical cycles of the alkali elements and boron: the role of sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3111–3122.
- Jensen, D.J., and Radke, C.J. (1988). Caesium and strontium diffusion through sodium montmorillonite at elevated temperature. *J. Soil Sci.* 39, 53–64.
- Jo, H.Y., Benson, C.H., and Edil, T.B. (2006). Rate-limited cation exchange in thin bentonitic barrier layers. *Can. Geotech. J.* 43, 370–391.
- Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madura, J.D., Impey, R.W., and Klein, M.L. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* 79, 926–935.
- Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2002). Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases. *Chem. Mater.* 14, 3539–3549.
- Kalinichev, A.G., Padma Kumar, P., and James Kirkpatrick, R. (2010). Molecular dynamics computer simulations of the effects of hydrogen bonding on the properties of layered double hydroxides intercalated with organic acids. *Philos. Mag.* 90, 2475–2488.
- Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J., and Oort, E. van (1996). The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science* 271, 1102–1104.
- Kato, S., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H., and Sato, H. (1995). Scientific basis for nuclear waste management (Pennsylvania: Materials Research Society).
- Keren, R., and Shainberg, I. (1975). Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems; I, Homoionic clay. *Clays Clay Miner.* 23, 193–200.
- Kerisit, S., and Liu, C. (2010). Molecular simulation of the diffusion of uranyl carbonate species in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4937–4952.
- Kerisit, S., Liu, C., and Ilton, E.S. (2008). Molecular dynamics simulations of the orthoclase (0 0 1)- and (0 1 0)-water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1481–1497.

- Kim, Y., and James Kirkpatrick, R. (1997). ^{23}Na and ^{133}Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5199–5208.
- Kirkpatrick, R., Kalinichev, A., Hou, X., and Struble, L. (2005). Experimental and molecular dynamics modeling studies of interlayer swelling: water incorporation in kanemite and ASR gel. *Mater. Struct.* 38, 449–458.
- Kisakürek, B., Widdowson, M., and James, R.H. (2004). Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.* 212, 27–44.
- Koch, D. (2002). Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Appl. Clay Sci.* 21, 1–11.
- Koneshan, S., Rasaiah, J.C., Lynden-Bell, R.M., and Lee, S.H. (1998). Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solutions at 25°C. *J. Phys. Chem. B* 102, 4193–4204.
- Kosakowski, G., Churakov, S.V., and Thoenen, T. (2008). Diffusion of Na and Cs in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 56, 190–206.
- Koster, van G., and Guggenheim, S. (1984). The effect of pressure on the dehydration reaction of interlayer water in Na-montmorillonite (SWy-1). *Am. Mineral.* 69, 872–879.
- Kozaki, T., Sato, H., Fujishima, A., Sato, S., and Ohashi, H. (1996). Activation energy for diffusion of cesium in compacted sodium montmorillonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* 33, 522–524.
- Kozaki, T., Sato, H., Sato, S., and Ohashi, H. (1999). Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Eng. Geol.* 54, 223–230.
- Kremleva, A. (2009). Environmental chemistry of uranyl: A relativistic density functional study on complexation with humic substances and sorption on kaolinite. Technical University of Munich.
- Kumar, P., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2006). Hydration, swelling, interlayer structure, and hydrogen bonding in organolayered double hydroxides: Insights from molecular dynamics simulation of citrate-intercalated hydrotalcite. *J. Phys. Chem. B* 110, 3841–3844.
- Kumar, P.P., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2007). Molecular dynamics simulation of the energetics and structure of Layered Double Hydroxides intercalated with carboxylic acids. *J. Phys. Chem. C* 111, 13517–13523.
- Lagaly, G. (2006). Chapter 5 Colloid clay science in "Developments in clay science" by Theng, B.K.G., and Bergaya, G.L. Faïza (Elsevier), pp. 141–245.
- Lagaly, G., Gonzalez, M.F., and Weiss, A. (1976). Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Miner.* 11, 173–187.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (2001). Hazardous waste management. (Boston: McGraw-Hill).

- Laird, D.A., Shang, C., and Thompson, M.L. (1995). Hysteresis in crystalline swelling of smectites. *J. Colloid Interface Sci.* 171, 240–245.
- Leach, A. (2001). *Molecular modelling: Principles and applications* (2nd Edition) (Prentice Hall).
- LeBaron, P.C., Wang, Z., and Pinnavaia, T.J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview. *Appl. Clay Sci.* 15, 11–29.
- Lee, J.H., and Guggenheim, S. (1981). Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Zc. *Am. Mineral.* 66, 350–357.
- Legifrance.fr (1991). LOI no 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs | Legifrance.
- Legifrance.fr (2006). Code de l'environnement - Article L542-1-1 | Legifrance.
- Lie, G.C., Clementi, E., and Yoshimine, M. (1976). Study of the structure of molecular complexes. XIII. Monte Carlo simulation of liquid water with a configuration interaction pair potential. *J. Chem. Phys.* 64, 2314–2323.
- Liu, X.-D., and Lu, X.-C. (2006). A Thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6300–6303.
- Liu, C., Zachara, J.M., Qafoku, O., McKinley, J.P., Heald, S.M., and Wang, Z. (2004). Dissolution of uranyl microprecipitates in subsurface sediments at Hanford Site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4519–4537.
- Liu, X., Lu, X., Wang, R., and Zhou, H. (2008). Effects of layer-charge distribution on the thermodynamic and microscopic properties of Cs-smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1837–1847.
- Loganathan, N., Kalinichev, A.G., (2013). On the Hydrogen Bonding Structure at the Aqueous Interface of Ammonium-Substituted Mica: A molecular dynamics simulation. *Z. Für Naturforschung A* 68a, 91–100.
- Lowenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra. *Am. Mineral.* 39, 92–96.
- Madsen, F.T. (1998). Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner.* 33, 109–129.
- Mähler, J., and Persson, I. (2012). A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 51, 425–438.
- Malani, A., and Ayappa, K.G. (2009). Adsorption isotherms of water on mica: Redistribution and film growth. *J. Phys. Chem. B* 113, 1058–1067.
- Malikova, N., Marry, V., Dufrêche, J.-F., and Turq, P. (2004a). Na/Cs montmorillonite: temperature activation of diffusion by simulation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9, 124–127.

- Malikova, N., Marry, V., Dufrêche, J.-F., Simon, C., Turq, P., and Giffaut, E. (2004b). Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration-microscopic simulation. *Mol. Phys.* *102*, 1965–1977.
- Malikova, N., Cadène, A., Marry, V., Dubois, E., and Turq, P. (2006). Diffusion of water in clays on the microscopic scale: modeling and experiment. *J. Phys. Chem. B* *110*, 3206–3214.
- Marry, V., and Turq, P. (2003). Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites. *J. Phys. Chem. B* *107*, 1832–1839.
- Marry, V., Turq, P., Cartailier, T., and Levesque, D. (2002). Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *J. Chem. Phys.* *117*, 3454–3463.
- Marry, V., Rotenberg, B., and Turq, P. (2008). Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *10*, 4802–4802.
- Marshall, C.E. (1937). Soil science and mineralogy 1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* *1*, 23.
- Martin, R.T., Bailey, S.W., Eberl, D.D., Fanning, D.S., Guggenheim, S., Kodama, H., Pevear, D.R., Srodon, J., and Wicks, F.J. (1991). Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee; Revised classification of clay materials. *Clays Clay Miner.* *39*, 333–335.
- Matsuoka, O., Clementi, E., and Yoshimine, M. (1976). CI study of the water dimer potential surface. *J. Chem. Phys.* *64*, 1351–1361.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Liu, C., Heald, S.C., Prenitzer, B.I., and Kempshall, B.W. (2006). Microscale controls on the fate of contaminant uranium in the vadose zone, Hanford Site, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* *70*, 1873–1887.
- Mcnaught, A., and Wilkinson, A. (1997). IUPAC. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). (WileyBlackwell; 2nd Revised edition).
- McQuarrie, D.A. (2000). Statistical mechanics (Sausalito, California: University Science Books).
- Megyes, T., Grósz, T., Radnai, T., Bakó, I., and Pálinkás, G. (2004). Solvation of calcium ion in polar solvents: An X-ray Diffraction and ab Initio study. *J. Phys. Chem. A* *108*, 7261–7271.
- Meleshyn, A. (2008). Aqueous solution structure at the cleaved mica surface: Influence of K^+ , H_3O^+ , and Cs^+ Adsorption. *J. Phys. Chem. C* *112*, 20018–20026.
- Meleshyn, A., and Bunnenberg, C. (2005). Swelling of Na/Mg-montmorillonites and hydration of interlayer cations: A Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.* *123*, 074706–074706–7.
- Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, C., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C., and Coelho, D. (2009). Na^+ and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. *J. Hydrol.* *370*, 9–20.
- Mering, J. (1946). On the hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.* *42*, B205–B219.

- Merritt, F.S. (1962). Mathematics manual: methods and principles of the various branches of mathematics for reference, problem solving, and review (McGraw-Hill).
- Michot, L.J., Ferrage, E., Jiménez-Ruiz, M., Boehm, M., and Delville, A. (2012). Anisotropic features of water and ion dynamics in synthetic Na- and Ca-smectites with tetrahedral layer charge. A combined Quasi-elastic Neutron-Scattering and molecular dynamics simulations study. *J. Phys. Chem. C* 116, 16619–16633.
- Mignon, P., Ugliengo, P., Sodupe, M., and Hernandez, E.R. (2010). Ab initio molecular dynamics study of the hydration of Li⁺, Na⁺ and K⁺ in a montmorillonite model. Influence of isomorphic substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 688–697.
- Mills, R. (1973). Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45°C. *J. Phys. Chem.* 77, 685–688.
- Molera, M., and Eriksen, T. (2002). Diffusion of ²²Na⁺, ⁸⁵Sr²⁺, ¹³⁴Cs⁺ and ⁵⁷Co²⁺ in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling. *Radiochim. Acta* 90, 753–760.
- Montes-H, G., Marty, N., Fritz, B., Clement, A., and Michau, N. (2005). Modelling of long-term diffusion–reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. *Appl. Clay Sci.* 30, 181–198.
- 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 Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1371–1374.
- Moreau, G., Helm, L., Merbach, A.E., and Purans, J. (2002). Structural investigation of the aqueous Eu²⁺ ion: Comparison with Sr²⁺ using the XAFS technique. *J. Phys. Chem. A* 106, 3034–3043.
- Morodome, S., and Kawamura, K. (2009). Swelling behavior of Na- and Ca-montmorillonite up to 150 °C by in situ X-RAY Diffraction experiments. *Clays Clay Miner.* 57, 150–160.
- Morrow, C.P., Yazaydin, A.Ö., Krishnan, M., Bowers, G.M., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2013). Structure, energetics, and dynamics of smectite clay interlayer hydration: Molecular dynamics and metadynamics investigation of Na-Hectorite. *J. Phys. Chem. C* 117, 5172–5187.
- Murray, H.H. (1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.* 34, 39–49.
- Murray, H.H. (2000). Clays. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA),.
- Nagelschmidt, G. (1936). On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Z. Für Krist.* 93, 481–487.
- Nagra (2002). Technical report 02-05: Project Opalinus clay, Safety Report Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis) (Wettingen, Switzerland: Nagra).

- Neuefeind, J., Soderholm, L., and Skanthakumar, S. (2004). Experimental coordination environment of uranyl (VI) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* 108, 2733–2739.
- Newman, A.C.D. (1987). *Chemistry of clays and clay minerals* (Wiley).
- Nosé, S. (1984). A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* 52, 255–268.
- Nye, P.H. (1979). Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays in "Advances in Agronomy" by Brady, N.C. (Academic Press), pp. 225–272.
- O'Day, P.A., Newville, M., Neuhoff, P.S., Sahai, N., and Carroll, S.A. (2000). X-Ray absorption spectroscopy of strontium (II) coordination: I. Static and thermal disorder in crystalline, hydrated, and precipitated solids and in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 222, 184–197.
- Odom, I.E. (1984). Smectite clay minerals: Properties and uses. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 311, 391–409.
- Odriozola, G., and Guevara-Rodríguez, F. de J. (2004). Na-montmorillonite hydrates under basin conditions: Hybrid Monte Carlo and molecular dynamics simulations. *Langmuir* 20, 2010–2016.
- Ohtaki, H., and Radnai, T. (1993). Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.* 93, 1157–1204.
- Van Olphen, H. (1977). *An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists* (New York: Wiley).
- ONDRAF/NIRAS (2001). Technical overview of the SAFIR 2 Report: Safety Assessment and Feasibility Interim Report 2 (Belgian Agency for Radioactive Waste and Enriched Fissile Materials).
- Onodera, Y., Iwasaki, T., Ebina, T., Hayashi, H., Torii, K., Chatterjee, A., and Mimura, H. (1998). Effect of layer charge on fixation of cesium ions in smectites. *J. Contam. Hydrol.* 35, 131–140.
- Panpanit, S., and Visvanathan, C. (2001). The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion. *J. Membr. Sci.* 184, 59–68.
- Park, S.-H., and Sposito, G. (2002). Structure of water adsorbed on a mica surface. *Phys. Rev. Lett.* 89, 085501.
- Perkins, D. (1998). *Mineralogy* (Prentice Hall Books).
- Philippakopoulou, T., Simonetis, S., and Economides, D. (2003). The use of bentonites in newspaper recycling. Part 2: influence on wash deinked and post-bleached pulp optical properties. *Appita J.* 56, 284–289.
- Pistiner, J.S., and Henderson, G.M. (2003). Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 327–339.

- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19.
- Posner, A., and Quirk, J. (1964). Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte solutions. *J. Colloid Sci.* 19, 798–812.
- Pusch, R., and Schomburg, J. (1999). Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. *Eng. Geol.* 54, 167–172.
- Pusch, R., and Yong, R. (2003). Water saturation and retention of hydrophilic clay buffer-microstructural aspects. *Appl. Clay Sci.* 23, 61–68.
- Rotenberg, B., Marry, V., Dufrêche, J.-F., Malikova, N., Giffaut, E., and Turq, P. (2007). Modelling water and ion diffusion in clays: A multiscale approach. *Comptes Rendus Chim.* 10, 1108–1116.
- Rotenberg, B., Marry, V., Malikova, N., and Turq, P. (2010). Molecular simulation of aqueous solutions at clay surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* 22, 284114.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., and Unger, K.K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758.
- Rudnick, R.L., Tomascak, P.B., Njo, H.B., and Gardner, L.R. (2004). Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chem. Geol.* 212, 45–57.
- Rutherford, D.W., Chiou, C.T., and Eberl, D.D. (1997). Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 45, 534–543.
- Sahai, N., Carroll, S.A., Roberts, S., and O'Day, P.A. (2000). X-Ray absorption spectroscopy of strontium (II) Coordination: II. Sorption and precipitation at kaolinite, amorphous silica, and goethite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 222, 198–212.
- Sainz-Díaz, C.I., Cuadros, J., and Hernández-Laguna, A. (2001). Analysis of cation distribution in the octahedral sheet of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Phys. Chem. Miner.* 28, 445–454.
- Sainz-Díaz, C.I., Palin, E.J., Dove, M.T., and Hernández-Laguna, A. (2003). Monte Carlo simulations of ordering of Al, Fe, and Mg cations in the octahedral sheet of smectites and illites. *Am. Mineral.* 88, 1033–1045.
- Samper, J., Zheng, L., Montenegro, L., Fernández, A.M., and Rivas, P. (2008). Coupled thermo-hydro-chemical models of compacted bentonite after FEBEX in situ test. *Appl. Geochem.* 23, 1186–1201.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., and Sasaki, N. (1992a). Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* 29, 873–882.

- Sato, T., Watanabe, T., and Otsuka, R. (1992b). Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* 40, 103–113.
- Schramm, L.L., and Kwak, J.C.T. (1982). Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *Clays Clay Miner.* 30, 40–48.
- Schröder, K.-P., and Sauer, J. (1996). Potential Functions for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 3. A Shell Model Ion Pair Potential for Silica and Aluminosilicates. *J. Phys. Chem.* 100, 11043–11049.
- Schwenk, C.F., Hofer, T.S., and Rode, B.M. (2004). “Structure Breaking” Effect of Hydrated Cs⁺. *J. Phys. Chem. A* 108, 1509–1514.
- Seward, T.M., Henderson, C.M.B., Charnock, J.M., and Driesner, T. (1999). An EXAFS study of solvation and ion pairing in aqueous strontium solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2409–2418.
- Shahsavari, R., Pellenq, R.J.-M., and Ulm, F.-J. (2011). Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 1002–1011.
- Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751–767.
- Shroll, R.M., and Smith, D.E. (1999a). Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Formulation of a bias potential for umbrella sampling. *J. Chem. Phys.* 110, 8295–8302.
- Shroll, R.M., and Smith, D.E. (1999b). Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Application to clay mineral swelling. *J. Chem. Phys.* 111, 9025–9033.
- Site Web: Materials Studio: Use Accelrys Materials Studio for materials modeling & simulation.
- Skipper, N.T. (1998). Computer simulation of aqueous pore fluids in 2:1 clay minerals. *Mineral. Mag.* 62, 657–667.
- Skipper, N.T., Refson, K., and McConnell, J.D.C. (1989). Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Miner.* 24, 411–425.
- Skipper, N.T., Refson, K., and McConnell, J.D.C. (1991). Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *J. Chem. Phys.* 94, 7434–7445.
- Skipper, N.T., Sposito, G., and Chang, F.-R. (1995b). Monte Carlo simulation of Interlayer molecular simulations structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. *Clays Clay Miner.* 43, 294–303.
- Skipper, N.T., Chang, F.-R., and Sposito, G. (1995a). Monte Carlo simulation of Interlayer molecular simulations structure in swelling clay minerals. 1. Methodology. *Clays Clay Miner.* 43, 285–293.

- Skipper, N.T., Lock, P.A., Titiloye, J.O., Swenson, J., Mirza, Z.A., Howells, W.S., and Fernandez-Alonso, F. (2006). The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays. *Chem. Geol.* 230, 182–196.
- Slade, P., and Quirk, J. (1991). The limited crystalline swelling of smectites in CaCl_2 , MgCl_2 , and LaCl_3 solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 144, 18–26.
- Smith, D.E. (1998). Molecular Computer Simulations of the Swelling Properties and Interlayer Structure of Cesium Montmorillonite. *Langmuir* 14, 5959–5967.
- Smith, D.W. (1977). Ionic hydration enthalpies. *J. Chem. Educ.* 54, 540.
- Smith, D.E., and Dang, L.X. (1994a). Computer simulations of NaCl association in polarizable water. *J. Chem. Phys.* 100, 3757–3766.
- Smith, D.E., and Dang, L.X. (1994b). Computer simulations of cesium–water clusters: Do ion–water clusters form gas-phase clathrates? *J. Chem. Phys.* 101, 7873–7881.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S., Soper, A.K., and Greathouse, J.A. (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3358–3364.
- Staunton, S. (1994). Adsorption of radiocaesium on various soils: consequences of the effects of soil: solution composition on the distribution coefficient. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 409–418.
- Suquet, H., Calle, C., and Pezerat, H. (1975). Swelling and structural organization of saponite. *Clays Clay Miner.* 23, 1–9.
- Sutton, R., and Sposito, G. (2001). Molecular Simulation of Interlayer Structure and Dynamics in 12.4 Å Cs-Smectite Hydrates. *J. Colloid Interface Sci.* 237, 174–184.
- Sutton, R., and Sposito, G. (2006). Molecular simulation of humic substance–Ca-montmorillonite complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3566–3581.
- Swope, W.C., Andersen, H.C., Berens, P.H., and Wilson, K.R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* 76, 637–649.
- Tambach, T.J., Hensen, E.J.M., and Smit, B. (2004). Molecular simulations of swelling clay minerals. *J. Phys. Chem. B* 108, 7586–7596.
- 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. *J. Surf. Colloids* 22, 1223–1234.
- Tao, L., Xiao-Feng, T., Yu, Z., and Tao, G. (2010). Swelling of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} -montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation. *Chin. Phys. B* 19, 109101.
- Teleman, O., Jönsson, B., and Engström, S. (1987). A molecular dynamics simulation of a water model with intramolecular degrees of freedom. *Mol. Phys.* 60, 193–203.

- Teppen, B.J., Rasmussen, K., Bertsch, P.M., Miller, D.M., and Schäfer, L. (1997). Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. *J. Phys. Chem. B* 101, 1579–1587.
- Thompson, H.A., Brown, G.E., and Parks, G.A. (1997). XAFS spectroscopic study of uranyl coordination in solids and aqueous solution. *Am. Mineral.* 82, 483–496.
- Thomson, B.M., Longmire, P.A., and Brookins, D.G. (1986). Geochemical constraints on underground disposal of uranium mill tailings. *Appl. Geochem.* 1, 335–343.
- 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 Miner.* 19, 177–193.
- Tsunashima, A., Brindley, G.W., and Bastovanov, M. (1981). Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositions and properties of uranyl montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 29, 10–16.
- Tsuneyuki, S., Tsukada, M., Aoki, H., and Matsui, Y. (1988). First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.* 61, 869–872.
- Van Beest, B.W.H., Kramer, G.J., and van Santen, R.A. (1990). Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Phys. Rev. Lett.* 64, 1955–1958.
- 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 Miner.* 36, 369–379.
- 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 Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Miner.* 30, 44–53.
- Velde, B. (1995). Origin and mineralogy of clays and the environment (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg).
- Verlet, L. (1967). Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* 159, 98–103.
- Verlet, L. (1968). Computer “experiments” on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.* 165, 201–214.
- Vils, F., Pelletier, L., Kalt, A., Müntener, O., and Ludwig, T. (2008). The lithium, boron and beryllium content of serpentinized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): Implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5475–5504.
- Vils, F., Tonarini, S., Kalt, A., and Seitz, H.-M. (2009). Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater–serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge, ODP Leg 209. *Earth Planet. Sci. Lett.* 286, 414–425.

- Vinograd, V.L. (1995). Substitution of Al in layer silicates: Calculation of the Al-Si configurational entropy according to ^{29}Si NMR Spectra. *Phys. Chem. Miner.* 22, 87–98.
- Wallen, S.L., Palmer, B.J., and Fulton, J.L. (1998). The ion pairing and hydration structure of Ni^{2+} in supercritical water at 425°C determined by x-ray absorption fine structure and molecular dynamics studies. *J. Chem. Phys.* 108, 4039–4046.
- Wander, M.C.F., and Clark, A.E. (2008). Structural and dielectric properties of quartz-water interfaces. *J. Phys. Chem. C* 112, 19986–19994.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., and Hou, X. (2001). Molecular modeling of the structure and energetics of hydrotalcite hydration. *Chem. Mater.* 13, 145–150.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2004). Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3351–3365.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2005a). Structure and decompression melting of a novel, high-pressure nanoconfined 2-D ice. *J. Phys. Chem. B* 109, 14308–14313.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., and Cygan, R.T. (2005b). Structure, energetics, and dynamics of water adsorbed on the muscovite (001) surface: A molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem. B* 109, 15893–15905.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2006). Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics, and energetics of water at mineral surfaces: A molecular dynamics modeling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 562–582.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., and Kirkpatrick, R.J. (2009). Asymmetric hydrogen bonding and orientational ordering of water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: A comparison of water/vapor, water/talc, and water/mica interfaces. *J. Phys. Chem. C* 113, 11077–11085.
- Weiss, C.A., Kirkpatrick, R.J., and Altaner, S.P. (1990). Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ^{133}Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Am. Mineral.* 75, 970–982.
- Whitley, H.D., and Smith, D.E. (2004). Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr- montmorillonite clays. *J. Chem. Phys.* 120, 5387–5395.
- World Nuclear Association (2014). World Nuclear Power Reactors | Uranium Requirements | Future Nuclear Power.
- Xu, X., Kalinichev, A.G., and James Kirkpatrick, R. (2006). ^{133}Cs and ^{35}Cl NMR spectroscopy and molecular dynamics modeling of Cs^+ and Cl^- complexation with natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4319–4331.
- Young, D.A., and Smith, D.E. (2000). Simulations of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge. *J. Phys. Chem. B* 104, 9163–9170.
- Yuan-Hui, L., and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703–714.

Zaidan, O.F., Greathouse, J.A., and Pabalan, R.T. (2003). Monte Carlo and molecular dynamics simulation of uranyl adsorption on montmorillonite clay. *Clays Clay Miner.* 51, 372–381.

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. *J. Colloid Interface Sci.* 133, 461–472.

Zheng, Y., and Zaoui, A. (2011). How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Solid State Ion.* 203, 80–85.

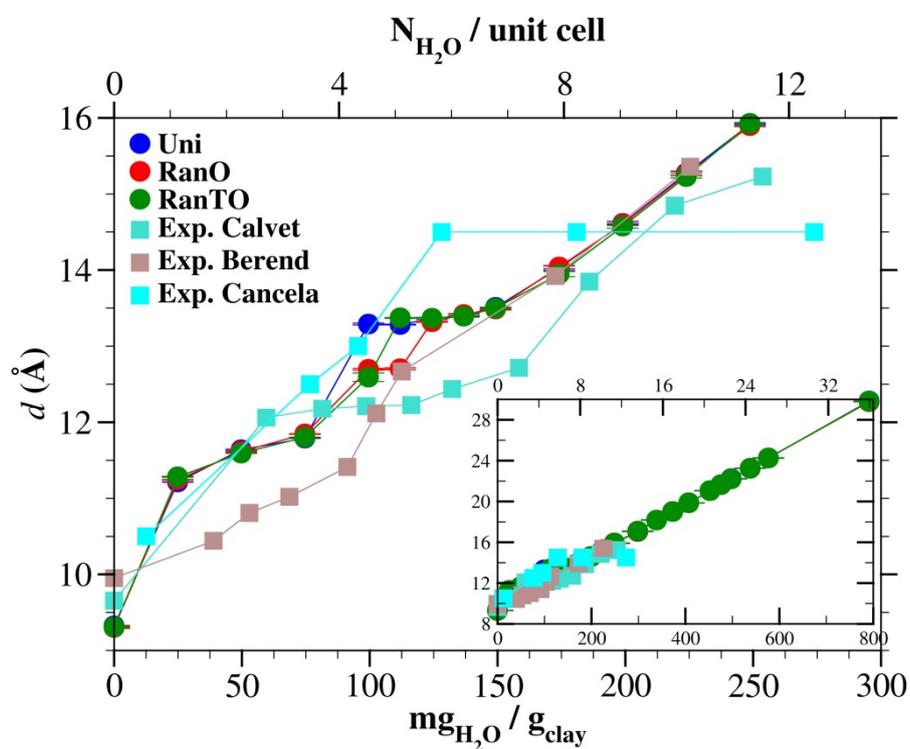
Zheng, Y., and Zaoui, A. (2013). Temperature effects on the diffusion of water and monovalent counterions in the hydrated montmorillonite. *Phys. A* 392, 5994–6001.

Zheng, Y., Zaoui, A., and Shahrour, I. (2011). A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 51, 177–181.

Zielinski, R.A., Chafin, D.T., Banta, E.R., and Szabo, B.J. (1997). Use of ^{234}U and ^{238}U isotopes to evaluate contamination of near-surface groundwater with uranium-mill effluent: a case study in south-central Colorado, U.S.A. *Environ. Geol.* 32, 124–136.

Annexes

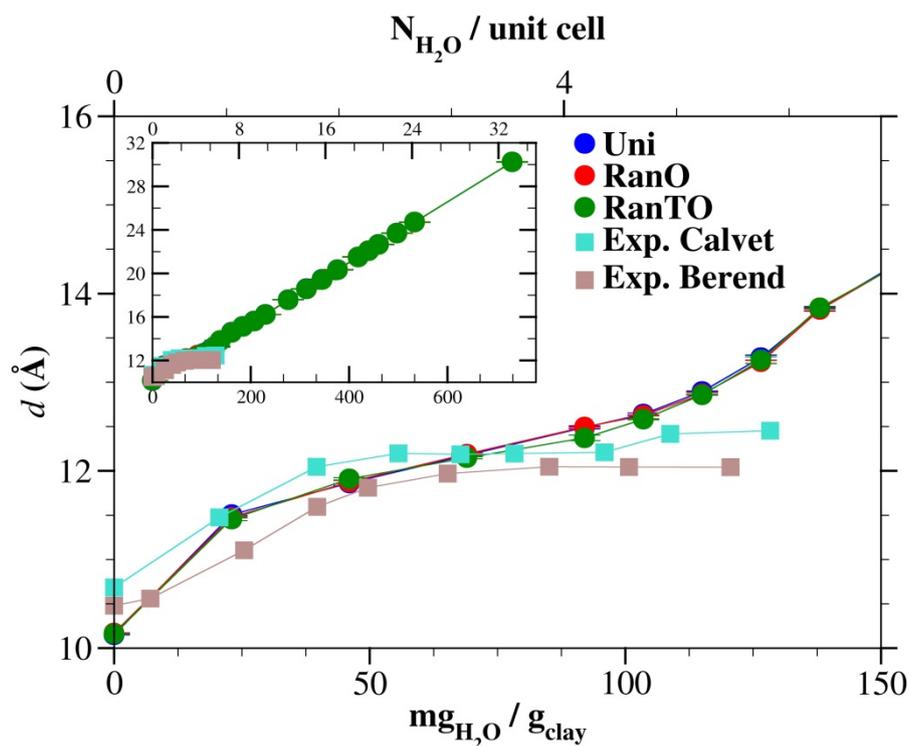
Annexe 1 : Courbes de gonflement et tableaux distances basales des états stables pour le lithium, le rubidium, le magnésium, et le baryum.



Annexe 1.1 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Li^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Calvet (1973a), Berend *et al.* (1995), et Cancela *et al.* (1997).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	9,32 ± 0,02	9,60 ³ 9,36 ⁶	9,90 ^{17,20} 9,60 ¹⁸ 9,74 ²⁷
mono-hydraté	12,70 ± 0,01	12,20 ³ 11,96 - 12,27 ²⁸ 11,94 ⁶	12,25 ¹⁷ 12,00 - 12,20 ²⁰ 12,50 ²⁴ 12,50 ²³ 12,10 - 12,40 ¹⁸
bi-hydraté	15,92 ± 0,01	14,79 ³ 14,60 - 15,06 ²⁸ 14,62 ⁶	15,25 ¹⁷ 15,60 ²⁰ 14,50 ²⁴ 15,50 - 15,75 ¹⁸
tri-hydraté	19,00 ± 0,02	17,09 ³ 17,20 - 19,48 ²⁸ 16,83 ⁶	
tétra-hydraté	21,65 ± 0,01		22,50 ³⁶

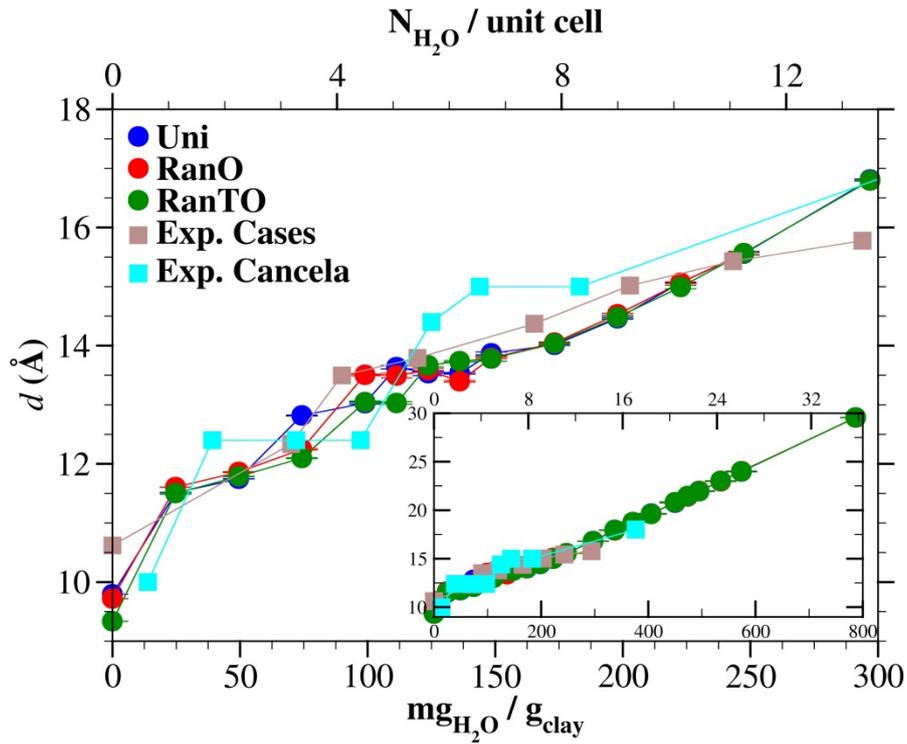
Annexe 1.2 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Li⁺ dans l'espace interfoliaire. ¹(Boek et al., 1995b); ²(Zheng et Zaoui, 2011); ¹⁷(Calvet, 1973a); ¹⁸(Ferrage et al., 2005); ²⁰(Berend et al., 1995); ²³(Cuadros, 1997); ²⁴(Cancela et al., 1997); ²⁷(Gournis et al., 2008); ²⁸(Chang et al., 1997); ³⁶(Posner et Quirk, 1964).



Annexe 1.3 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Rb^+ . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Calvet (1973a) et Berend *et al.* (1995).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	$10,15 \pm 0,01$	$9,92^6$	$10,60^{17}$ $10,25 - 10,60^{20}$
mono-hydraté	$12,86 \pm 0,01$	$12,14^6$	$12,50^{17,20}$
bi-hydraté	$16,22 \pm 0,01$	$14,84^6$	
tri-hydraté	$19,43 \pm 0,01$	$16,81^6$	
tétra-hydraté	$22,65 \pm 0,02$		

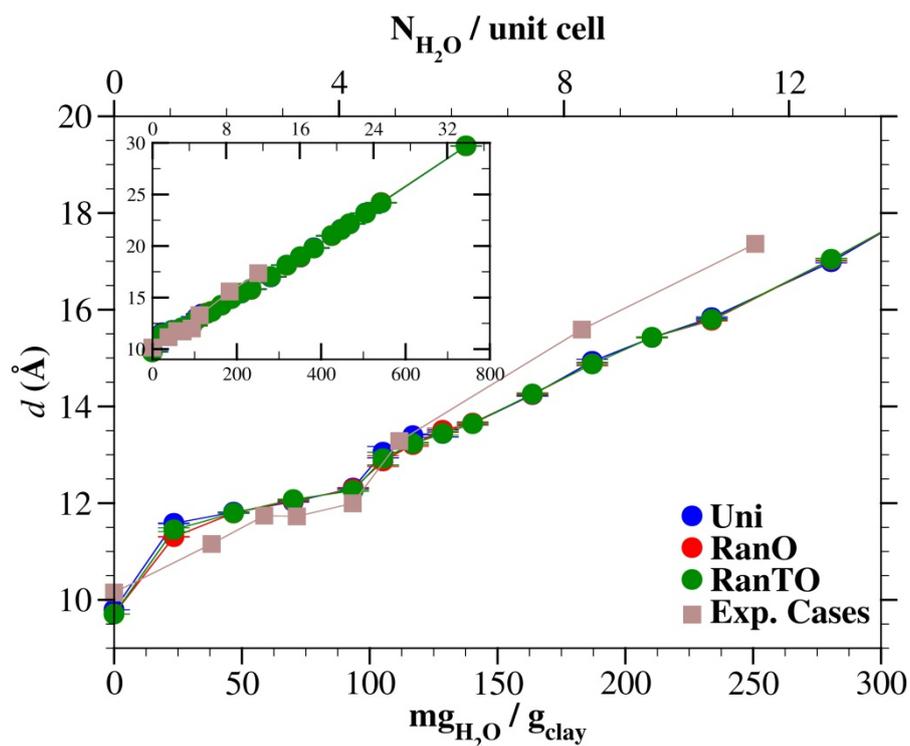
Annexe 1.4 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Rb^+ dans l'espace interfoliaire. ⁶ (Zheng et Zaoui, 2011) ; ¹⁷ (Calvet, 1973a) ; ²⁰ (Berend *et al.*, 1995).



Annexe 1.5 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Mg^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Cases *et al.* (1997) et Cancela *et al.* (1997).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	$9,80 \pm 0,01$	9,94 ¹¹ 9,81 ⁴ 11,10 ² 10,00 ⁹	10,00 ¹⁸ 10,50 ³³
mono-hydraté	$13,03 \pm 0,02$	11,66 - 12,55 ¹¹ 10,34 ⁴ 11,70 ⁹	12,10 ³³ 11,50 - 13,00 ¹⁸ 12,40 ²⁴
bi-hydraté	$15,57 \pm 0,03$	14,37 ¹¹ 14,70 ² 14,00 ⁹	14,00 - 15,90 ³³ 14,40 - 15,00 ²⁴ 14,50 ²³ 13,90 - 15,80 ¹⁸
tri-hydraté	$19,62 \pm 0,02$		

Annexe 1.6 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Mg^{2+} dans l'espace interfoliaire. ² (Skipper *et al.*, 1991) ; ⁴ (Chatterjee *et al.*, 2004) ; ⁹ (Meleshyn et Bunnenberg, 2005) ; ¹¹ (Berghout *et al.*, 2010) ; ¹⁸ (Ferrage *et al.*, 2005) ; ²³ (Cuadros, 1997) ; ²⁴ (Cancela *et al.*, 1997) ; ³³ (Cases *et al.*, 1997).



Annexe 1.7 : Variation de la distance basale en fonction de la quantité d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite contenant des ions Ba^{2+} . Les résultats de ce travail obtenus avec les trois modèles utilisés sont comparés aux résultats expérimentaux de Cases *et al.* (1997).

Etat d'hydratation	Résultats de ce travail	Résultats des autres simulations	Résultats expérimentaux
Sec	$9,70 \pm 0,01$	$10,39^4$ $10,12^{11}$	$10,20^{33}$
mono-hydraté	$13,05 \pm 0,02$	$11,10^4$ $12,20 - 12,72^{11}$	$12,00 - 12,30^{33}$ $12,50^{23}$
bi-hydraté	$17,04 \pm 0,02$	$15,15^{11}$	$15,90 - 16,10^{33}$
tri-hydraté	$21,02 \pm 0,03$		

Annexe 1.8 : Comparaison des distances basales des états stables obtenus par les simulations et par les expériences pour une montmorillonite contenant des ions Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire. ⁴(Chatterjee *et al.*, 2004) ; ¹¹(Berghout *et al.*, 2010) ; ²³(Cuadros, 1997) ; ³³(Cases *et al.*, 1997).

Annexe 2 : Charge tétraédrique et octaédrique, composition ionique, et champs de forces utilisés dans certains des travaux expérimentaux et théoriques auxquels les résultats de ce travail sont comparés.

Référence	Charge		
	Charge tétraédrique (e)	Charge octaédrique (e)	Charge totale (e)
(Mooney et al., 1952)	0	0,66	0,66
(Calvet, 1973a)	0	0,78	0,78
(Keren et Shainberg, 1975)	0,03	0,63	0,68
(Zhang et Low, 1989)	0,18	0,67	0,85
(Fu et al., 1990)	0,18	0,67	0,85
(Berend et al., 1995)	0,23	0,53	0,76
(Cancela et al., 1997)	0,02	0,96	0,98
(Cases et al., 1997)	0,23	0,53	0,76
(Cuadros, 1997)	0,28	0,85	1,13
(Rutherford et al., 1997)	0,03	0,67	0,70
(Ferrage et al., 2005)	0,03	0,67	0,70
(Gournis et al., 2008)	0,20	0,42	0,62
(Sato et al., 1992a)	0,20	0,66	0,86
(Melkior et al., 2009)	0	0,66	0,66
(Molera et Eriksen, 2002)	0	0,66	0,66

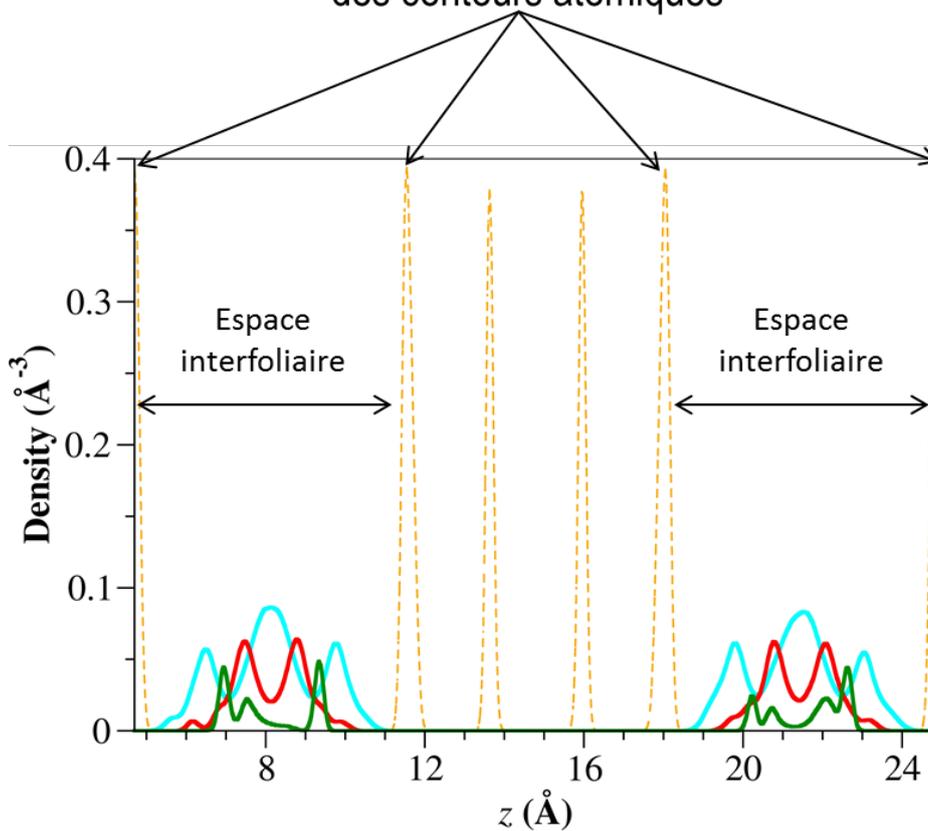
Annexe 2.1 : Charges tétraédriques, octaédrique et totale utilisées dans les travaux expérimentaux de la littérature.

Référence	Composition		Homoionique ou hétéroionique	Champ de forces pour l'argile	Champ de forces pour l'eau
	Charge tétraédrique (e)	Charge octaédrique (e)			
(Karaborni <i>et al.</i> , 1996; Skipper <i>et al.</i> , 1991)	0	1	Homoionique	Skipper	TIP4P
(Boek <i>et al.</i> , 1995b; Chang <i>et al.</i> , 1997; Chavez-Paez <i>et al.</i> , 2001a, 2001b; Greathouse et Storm, 2002; Tambach <i>et al.</i> , 2004)	0,25	0,50	Homoionique	Skipper	TIP4P
(Kosakowski <i>et al.</i> , 2008)	0,25	0,50	Hétéroionique	Skipper	TIP4P
(Chang <i>et al.</i> , 1995, 1997, 1998; Sutton et Sposito, 2001)	0	0,78	Homoionique	Skipper	MCY
(Skipper <i>et al.</i> , 1995a)	0,25	0,50	Homoionique	Skipper	MCY
(Meleshyn et Bunnenberg, 2005)	0,1	0,50	Hétéroionique	Skipper	MCY
(Marry <i>et al.</i> , 2002; Zheng et Zaoui, 2011; Zheng <i>et al.</i> , 2011)	0,25	0,50	Homoionique	Smith (Skipper)	SPC/E
(Marry et Turq, 2003)	0,25	0,50	Hétéroionique	Smith (Skipper)	SPC/E
(Malikova <i>et al.</i> , 2006; Young et Smith, 2000)	0	0,75	Homoionique	Smith (Skipper)	SPC/E
(Liu <i>et al.</i> , 2008; Tao <i>et al.</i> , 2010)	0,25	0,50	Homoionique	ClayFF	SPC
(Bourg et Sposito, 2010)	0	0,83	Homoionique	ClayFF	SPC/E
(Chatterjee <i>et al.</i> , 2004)	0	1	Homoionique	DFT	
(Berghout <i>et al.</i> , 2010)	0,25	0,50	Homoionique	DFT	
(Holmboe et Bourg, 2014)	0	0,66	Homoionique	ClayFF	SPC/E

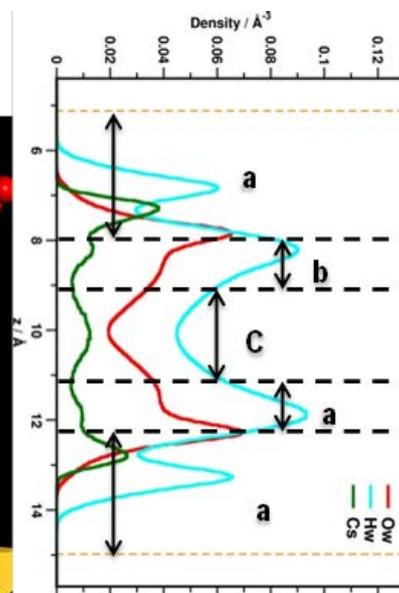
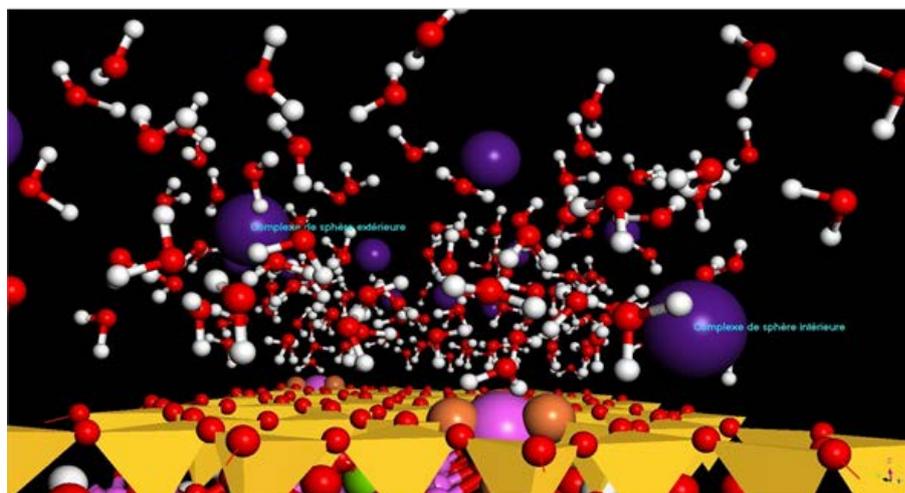
Annexe 2.2 : Charges tétraédriques, octaédriques, et totales ainsi que les champs de forces utilisées dans les travaux théoriques de la littérature.

Annexe 3 : Distribution atomique obtenue dans le cas du strontium à l'état mono-hydraté. Les deux espaces interfoliaires sont présentés, ainsi que les 4 surfaces de la montmorillonite susceptibles d'interagir avec les cations et les molécules d'eau.

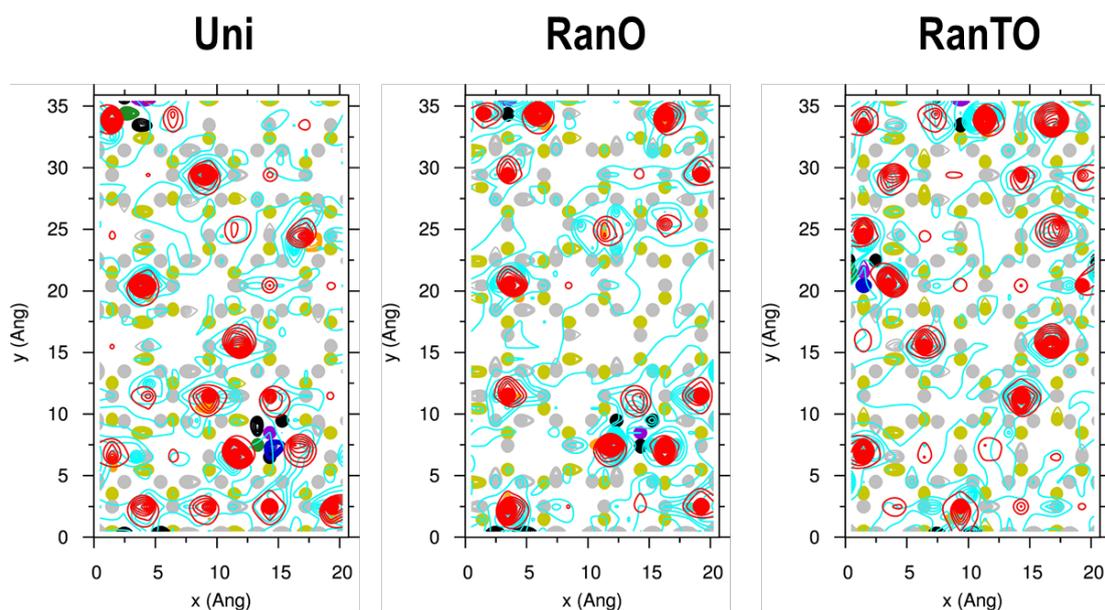
L'une des 4 surfaces est choisie pour le calcul des contours atomiques



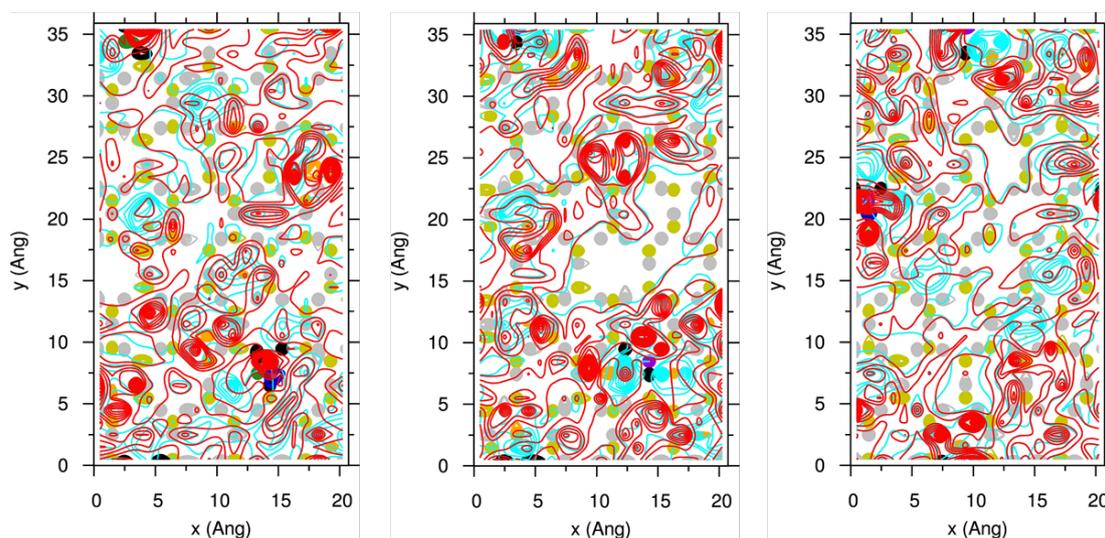
Annexe 4 : Image d'une configuration atomique de l'espace interfoliaire représentant les différentes orientations des hydrogènes de la molécule d'eau à la surface de la montmorillonite.



Annexe 5 : Contours atomiques de surface des molécules d'eau et des ions Li^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+} .

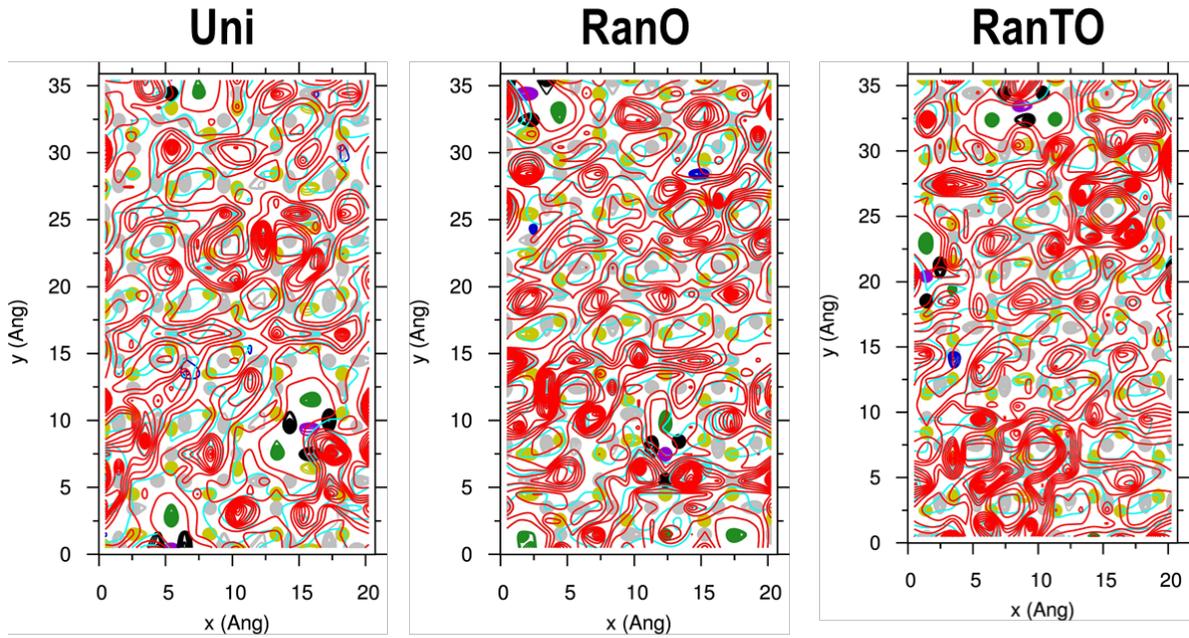


1^{er} pic O_w et 1^{er} pic H_w



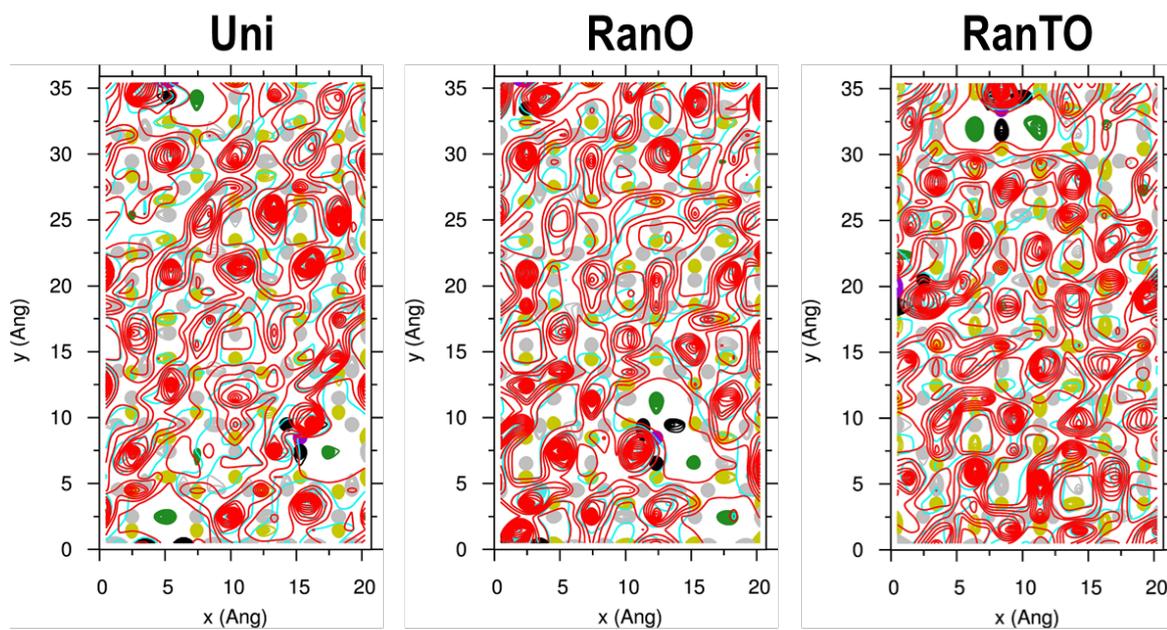
2^{ème} pic O_w et 1^{er} pic H_w

Annexe 5.1 : Contours atomiques de surface du lithium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite et pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 67.



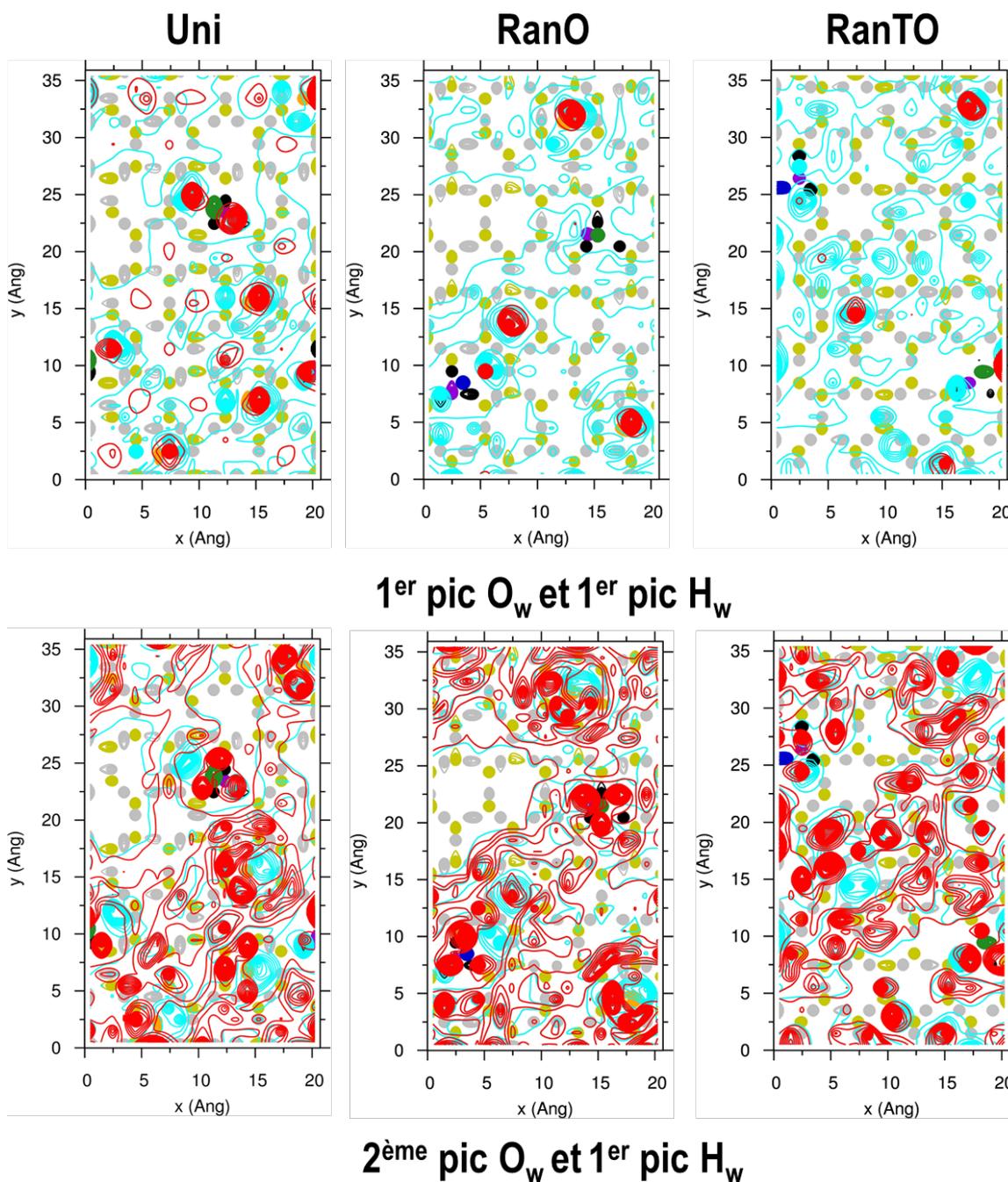
1^{er} pic O_w et 1^{er} pic H_w

Annexe 5.2 : Contours atomiques de surface du potassium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite et pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 69.

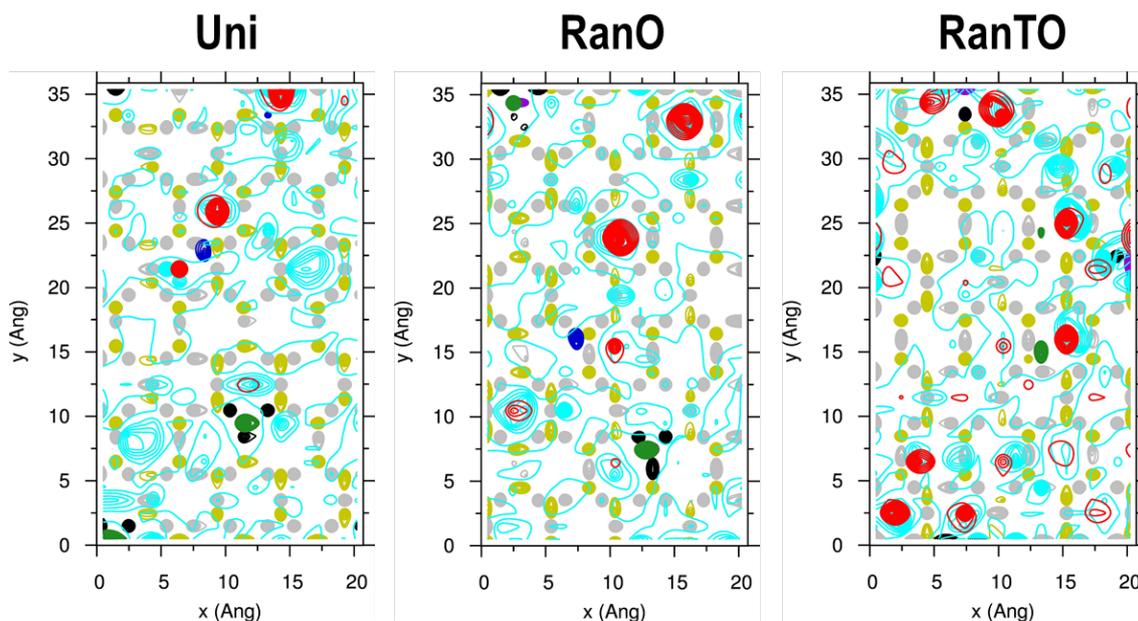


1^{er} pic O_w et 1^{er} pic H_w

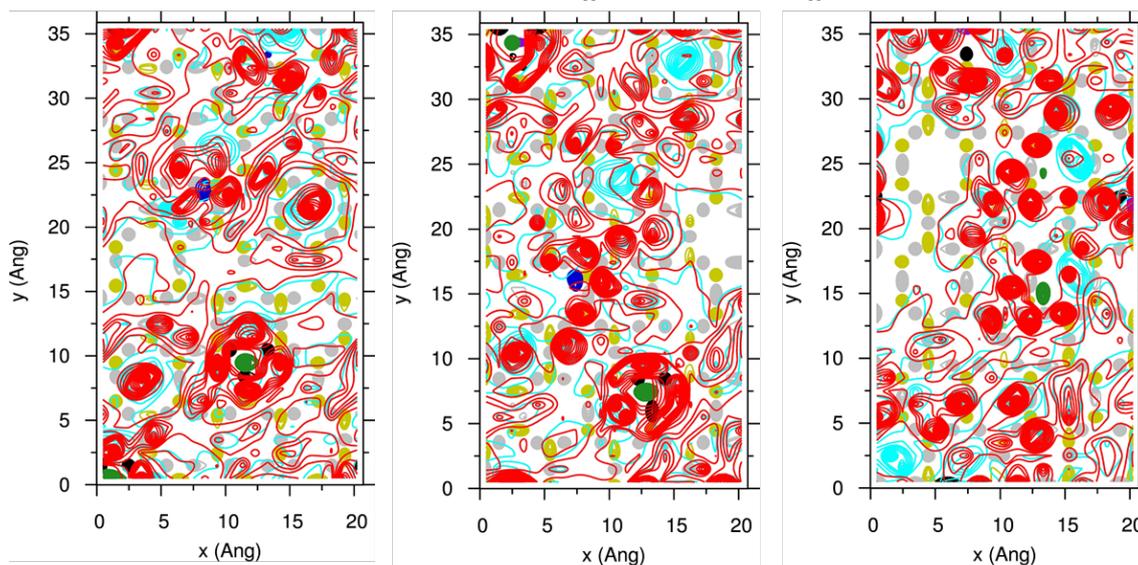
Annexe 5.3 : Contours atomiques de surface du césium (vert) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 71.



Annexe 5.4 : Contours atomiques de surface du magnésium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 72.

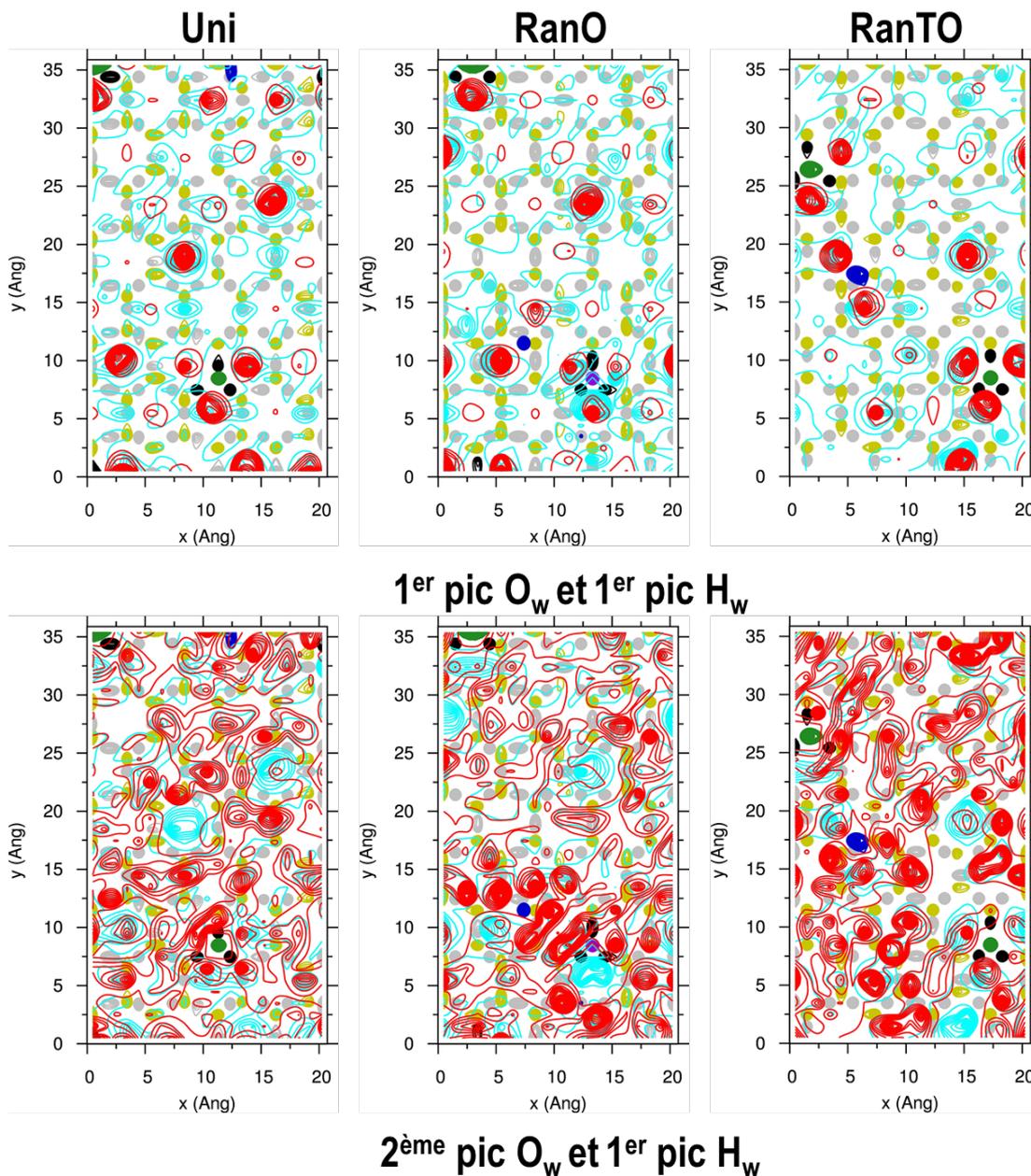


1^{er} pic O_w et 1^{er} pic H_w

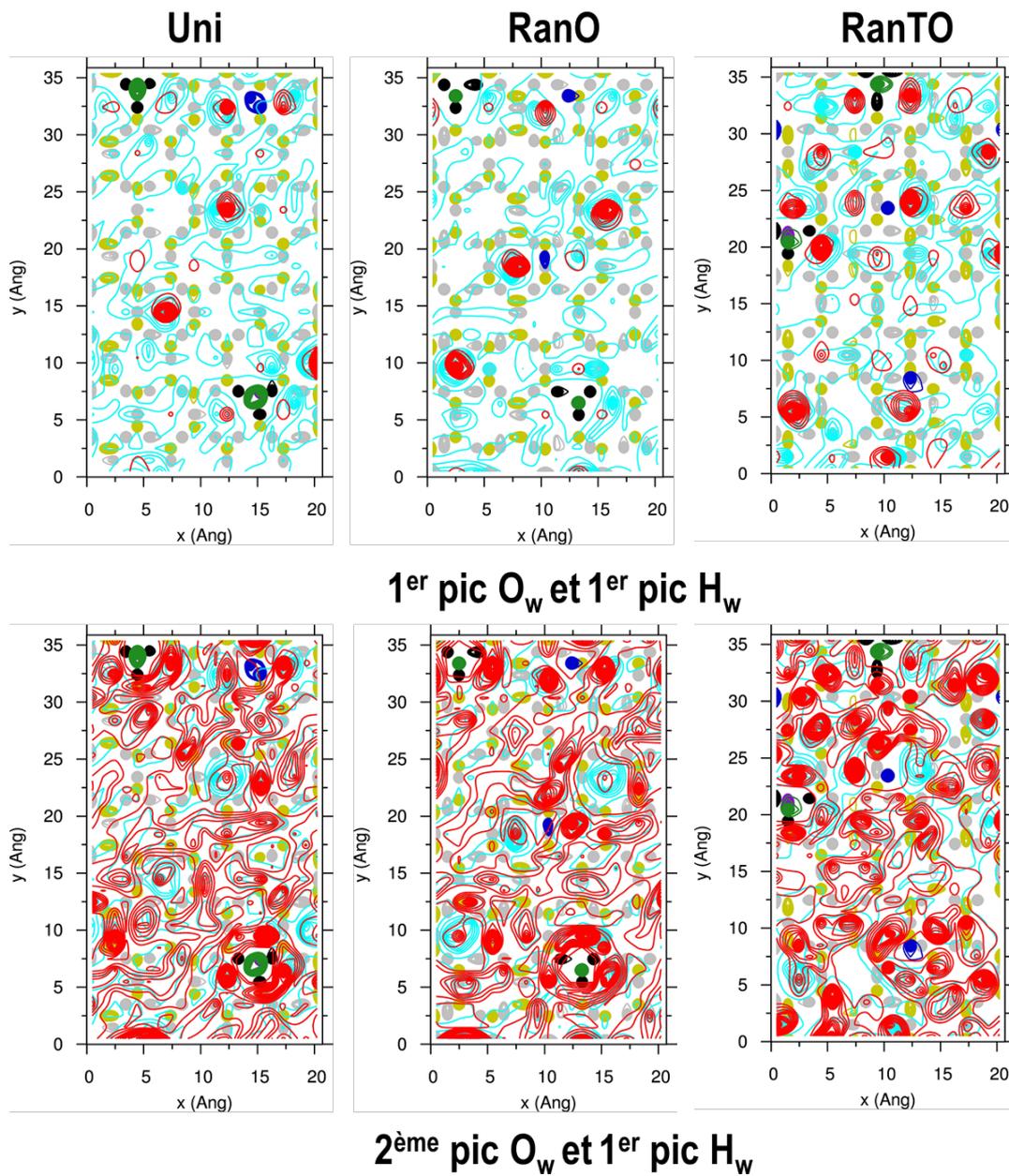


2^{ème} pic O_w et 1^{er} pic H_w

Annexe 5.5 : Contours atomiques de surface du calcium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 73.

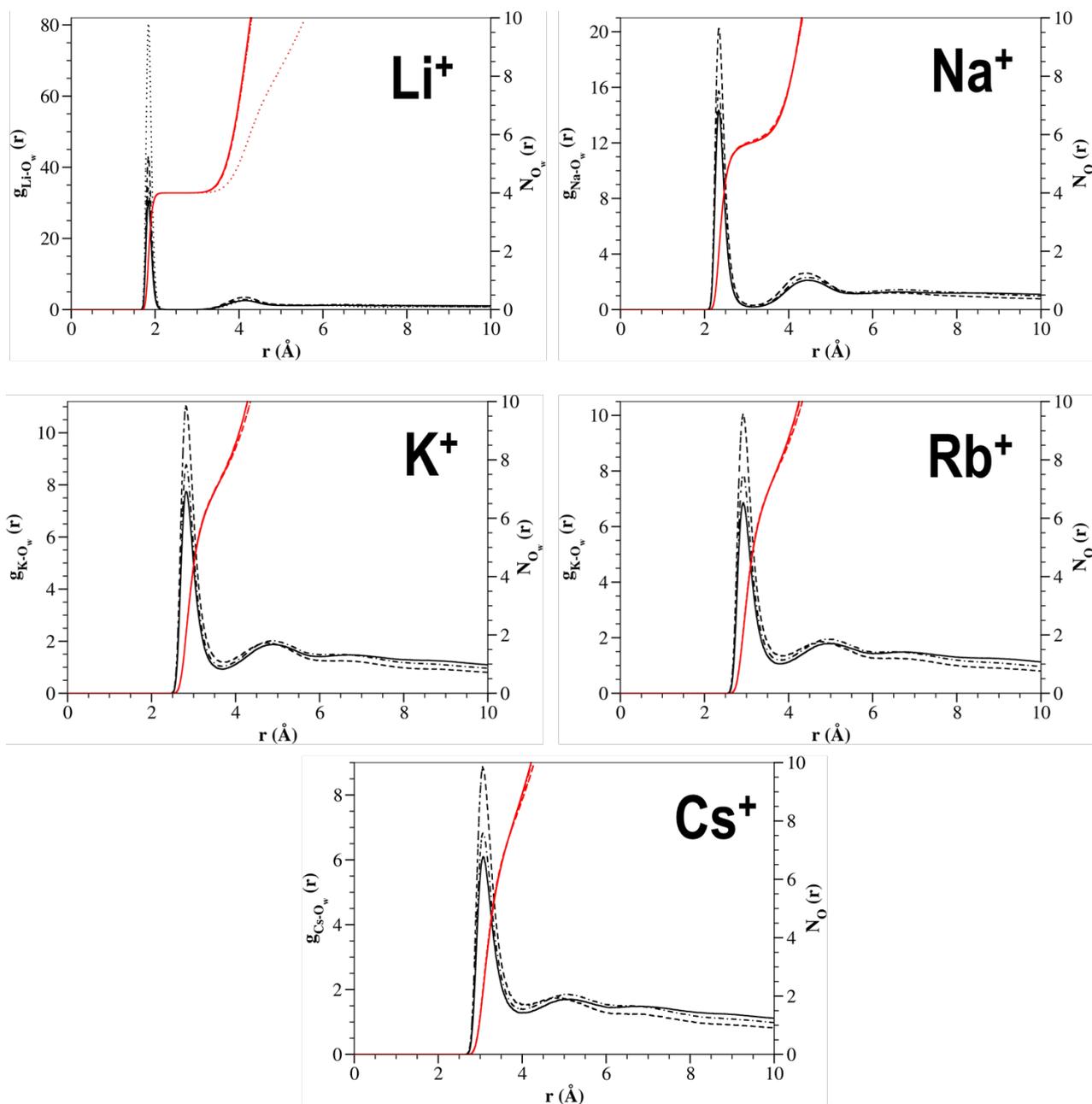


Annexe 5.6 : Contours atomiques de surface du strontium (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 74.

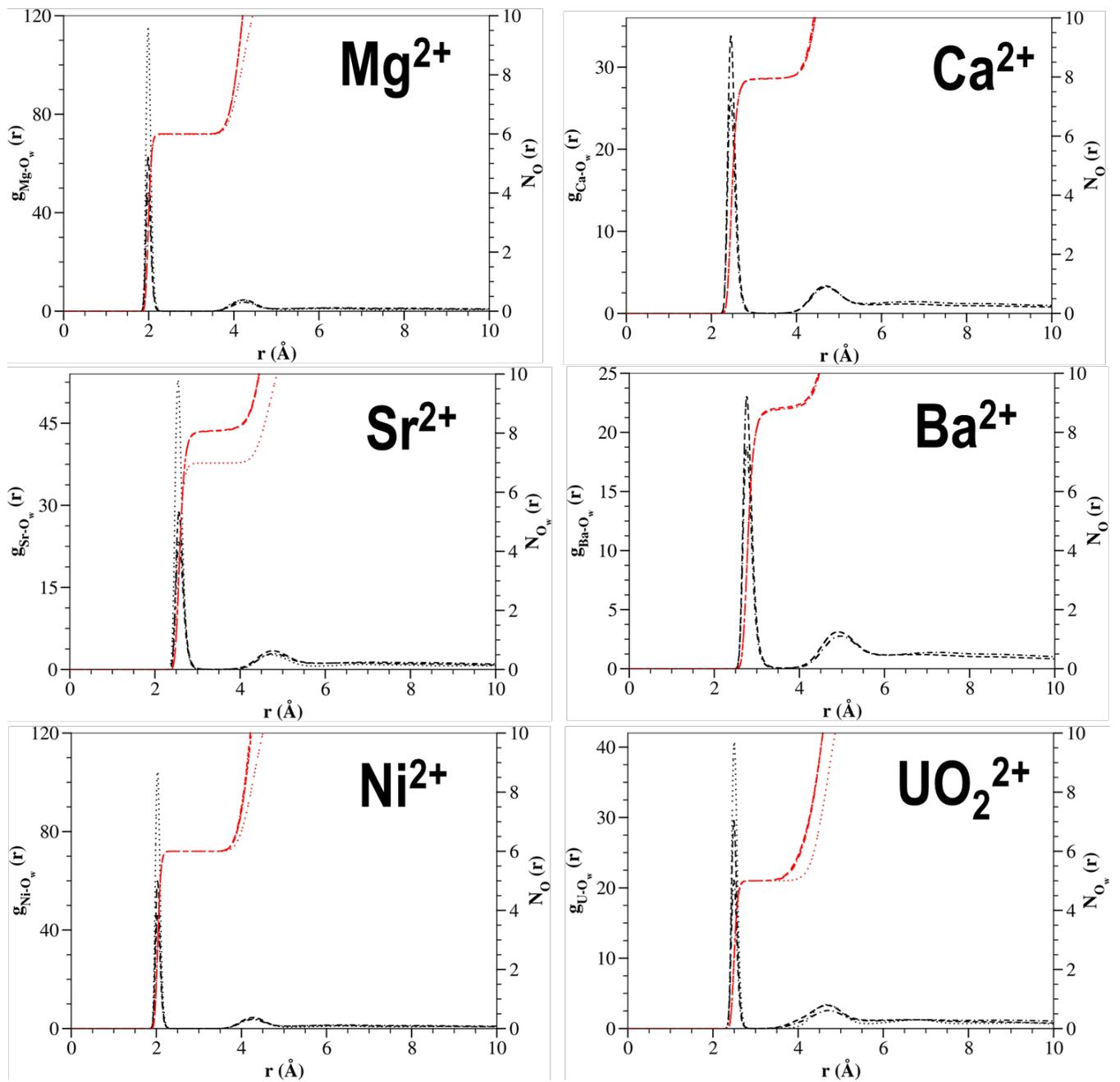


Annexe 5.7 : Contours atomiques de surface du baryum (vert et bleu) et des oxygènes (rouge) et hydrogènes (cyan) des molécules d'eau à l'état mono-hydraté. Les résultats sont présentés pour les trois modèles de montmorillonite pour le premier et deuxième pic des oxygènes, et le premier pic des hydrogènes de la figure 74.

Annexe 6 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination des complexes à sphère externe.



Annexe 6.1 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les cations monovalents de la région (c) (voir section 4.2.1) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Les résultats sont présentés pour l'état mono-hydraté (lignes en pointillés), bi-hydraté (lignes interrompues), tri-hydraté (lignes mixtes), et tétra-hydraté (lignes continues).



Annexe 6.2 : Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination entre les cations divalents de la région (c) (voir section 4.2.1) et les oxygènes des molécules d'eau (O_w). Les résultats sont présentés pour l'état mono-hydraté (lignes en pointillés), bi-hydraté (lignes interrompues), tri-hydraté (lignes mixtes), et tétra-hydraté (lignes continues).

Annexe 7 : Positions des premiers maxima et minima, et nombres d'atomes d'oxygènes dans la première sphère de coordination des cations étudiés.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	3,37	1,84	1,83	1,84	3,81	2,53	2,62	2,62	2,00	2,00	2,00	4,00	4,00
	(b)	3,30	1,82	1,85		3,91	2,47	2,62		2,00	1,00	3,00	4,00	
	(c)			1,84				2,62				4,00	4,00	
Bi-hydraté	(a)	3,44	1,84	1,83		3,84	2,49	2,62		2,00	2,00	2,01	4,01	
	(b)	3,23	1,80	1,85		3,96	2,46	2,62		2,00	1,02	3,00	4,00	
	(c)			1,84				2,62				4,00	4,00	
Tri-hydraté	(a)	3,44	1,84	1,83		3,83	2,50	2,62		2,00	2,00	2,02	4,02	
	(b)	3,28	1,82	1,85		3,94	2,40	2,62		2,00	1,02	2,99	4,01	
	(c)			1,84				2,62				4,00	4,00	
Tétra-hydraté	(c)			1,84			2,62			4,00	4,00			

Annexe 7.1 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Li^+ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	2,42	2,33	2,33	2,33	2,91	2,98	3,17	3,17	0,23	1,80	3,66	5,69	5,30
	(b)	2,46	2,36	2,31		3,03	3,12	3,12		1,11	0,14	4,00	5,25	
Bi-hydraté	(a)	2,55	2,33	2,35		2,95	2,97	3,18		0,12	1,57	4,07	5,76	
	(c)			2,35			5,91	3,18				5,80	5,80	
Tri-hydraté	(a)	2,46	2,32	2,34		2,86	2,97	3,18		0	1,81	3,81	5,62	
	(c)			2,34				3,17				5,76	5,76	
Tétra-hydraté	(a)	2,54	2,32	2,32		2,86	3,01	3,09		0	1,78	3,77	5,55	
	(c)			2,34				3,19				5,75	5,75	

Annexe 7.2 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Na^+ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{max} (Å)				R_{min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	3,42	3,15	3,05	3,08	4,30	4,00	4,00	3,96	5,50	0,90	4,92	11,32	8,32
Bi-hydraté	(a)	3,40	3,15	3,05		4,30	4,00	4,00		4,06	1,37	5,67	11,07	
	(b)	3,50	3,25	3,05		4,20	4,00	3,98		2,17	0,15	7,62	9,94	
	(c)			3,07				4,00				8,74	8,74	
Tri-hydraté	(a)	3,40	3,15	3,05		4,30	4,00	3,95		4,07	1,43	5,66	11,16	
	(b)	3,50	3,20	3,05		4,20	4,05	3,98		2,29	0,25	7,37	9,91	
	(c)			3,07				4,00				8,88	8,88	
Tétra-hydraté	(a)	3,40	3,15	3,05		4,30	4,00	3,96		4,14	1,32	5,74	11,20	
	(b)	3,50	3,20	3,05		4,18	4,05	3,98		2,41	0,22	7,66	10,29	
	(c)			3,07				4,00				8,95	8,95	

Annexe 7.3 : Positions des premiers maxima (R_{max}) et premier minima (R_{min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Cs^+ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_O				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	3,18	2,88	2,81	2,81	4,09	3,83	3,66	3,64	4,52	1,51	4,39	10,42	6,76
	(b)	3,23	2,83	2,79		3,51	3,60	3,68		2,44	0,12	4,57	7,13	
Bi-hydraté	(a)	3,18	2,87	2,82		4,24	3,79	3,65		3,88	1,80	4,45	10,13	
	(b)	3,22	2,86	2,82		4,09	3,60	3,63		1,61	0,88	5,77	8,26	
	(c)			2,82				3,64				7,30	7,30	
Tri-hydraté	(a)	3,17	2,85	2,82		4,19	3,75	3,63		3,84	1,88	4,32	10,04	
	(b)	3,23	2,83	2,82		4,01	3,55	3,65		1,49	1,04	5,63	8,16	
	(c)			2,83				3,66				7,40	7,40	
Tétra-hydraté	(a)	3,16	2,85	2,83		4,14	3,82	3,66		4,14	1,78	4,14	10,06	
	(b)	3,62	2,85	2,82		4,15	3,54	3,69		1,95	1,11	5,56	8,62	
	(c)			2,83				3,67				7,40	7,40	

Annexe 7.4 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions K^+ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	3,24	2,96	2,91	2,91	4,15	3,90	3,80	3,74	4,72	1,33	4,69	10,74	7,28
	(b)	3,34	3,02	2,87		3,63	3,49	3,76		2,45	0,07	4,70	7,22	
Tétra-hydraté	(a)	3,27	2,94	2,94		4,25	3,83	3,82		3,67	1,57	5,17	10,41	
	(b)	3,33	3,04	2,91		4,15	3,85	3,81		1,88	0,30	6,67	8,85	
	(c)			2,92				3,78				7,80	7,80	
Tétra-hydraté	(a)	3,33	2,94	2,91		4,19	3,83	3,83		3,77	1,61	5,01	10,39	
	(b)	3,33	2,95	2,91		4,20	3,76	3,84		1,90	0,53	6,55	8,98	
	(c)			2,93				3,78				7,85	7,85	
Tétra-hydraté	(a)	3,23	2,95	2,92		4,28	3,86	3,83		3,54	1,81	5,15	10,50	
	(b)	3,31	3,10	2,93		4,18	3,88	3,78		1,69	0,26	6,93	8,88	
	(c)			2,93				3,78				7,86	7,86	

Annexe 7.5 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Rb^+ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o					
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)	
Mono-hydraté	(a)	1,80	1,85	2,00	1,98	2,60	2,60	3,00	2,96	0,25	1,75	4,00	6,00	6,00	
	(b)	2,10	2,00	2,00		2,80	2,75	3,00		0	0,95	5,00	5,95		
Bi-hydraté	(c)			2,00				3,00					6,00		
Tri-hydraté	(c)			2,00				3,00					6,00		

Annexe 7.6 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Mg^{2+} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	2,48	2,35	2,48	2,50	3,00	3,70	3,50	3,50	0	2,86	5,08	7,94	7,92
	(b)	2,55	2,35	2,48		3,10	2,75	3,50		1,84	0,1	5,84	7,78	
Bi-hydraté	(c)			2,48				3,50				7,96	7,96	
Tri-hydraté	(c)			2,48				3,50				7,96	7,96	

Annexe 7.7 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o						
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)		
Mono-hydraté	(a)	2,80	2,57	2,56	2,57	3,30	3,9	3,40	3,40	0,41	2,44	5,73	8,58	7,72		
	(c)			2,54				3,40					6,98		6,98	
Bi-hydraté	(c)			2,57				3,40							8,1	8,1
Tri-hydraté	(c)			2,57				3,40							8,1	8,1

Annexe 7.8 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Sr^{2+} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o				
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)
Mono-hydraté	(a)	2,87	2,76	2,76	2,78	3,46	3,68	3,65	3,60	0,15	2,76	6,00	8,91	8,50
	(b)	2,98	2,81	2,73		3,42	3,75	3,65		1,94	0,05	6,52	8,51	
Bi-hydraté	(a)		2,78	2,76			4,00	3,65			2,90	6,35	9,25	
	(c)			2,76				3,65				8,85	8,85	
Tri-hydraté	(a)		2,80	2,76			4,10	3,65			2,86	6,37	9,23	
	(c)			2,76				3,65				8,84	8,84	

Annexe 7.10 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

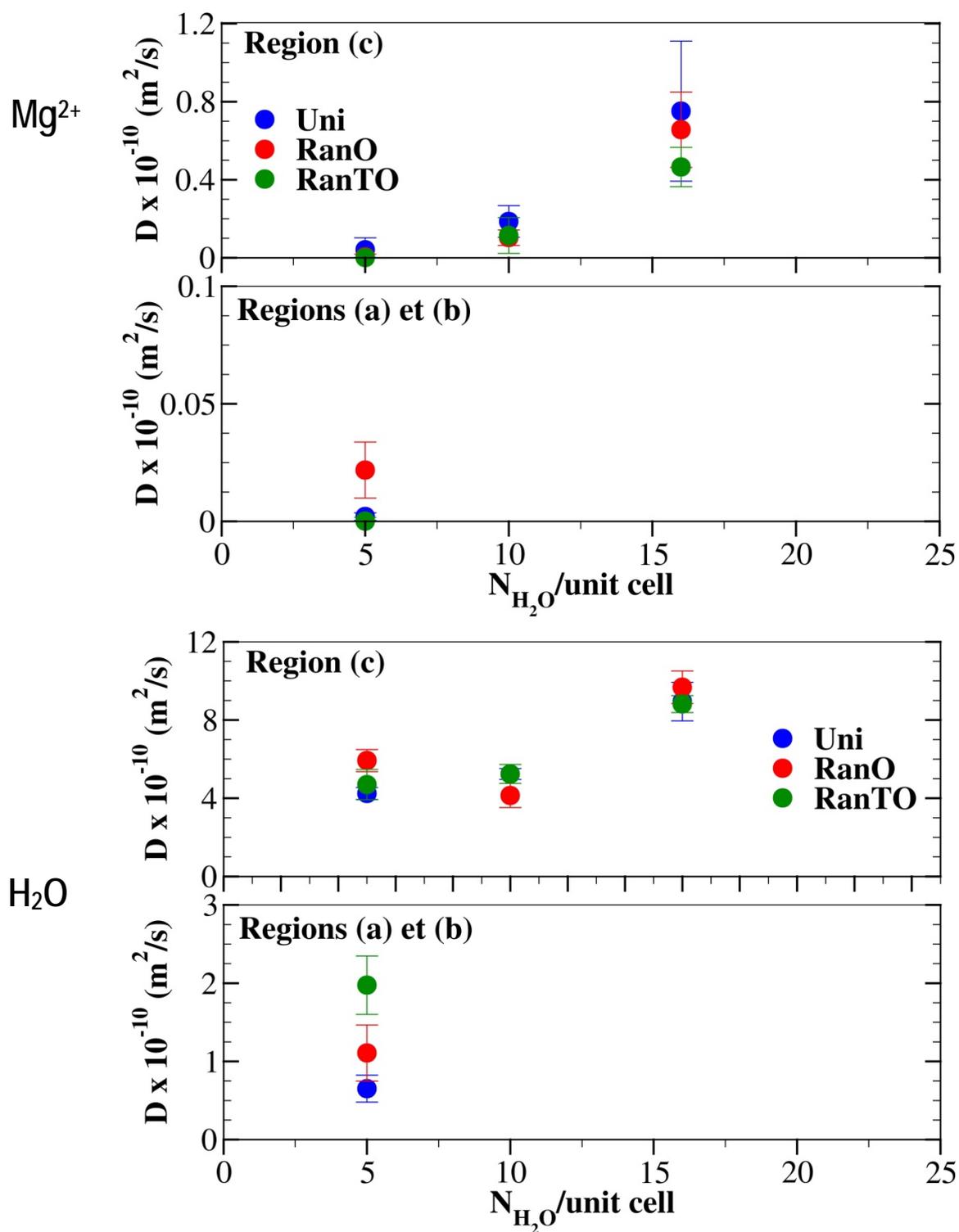
Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o					
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)	
Mono-hydraté	(a)	3,60	2,05	2,05	2,03	3,90	3,00	3,00	3,00	0	2,00	4,00	6,00	5,88	
	(b)	2,10	2,00	2,05		2,50	2,70	3,00		0,12	0,88	5,00	6,00		
Bi-hydraté	(c)			2,00				3,00							6,00
Tri-hydraté	(c)			2,00				3,00							6,00

Annexe 7.11 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions Ni^{2+} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Etat d'hydratation	Région	R_{\max} (Å)				R_{\min} (Å)				N_o						
		O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_w (bulk)	O_b	O_{bts}	O_w	O_{tot}	O_w (bulk)		
Mono-hydraté	(a)	3,85	2,50	2,50	2,50	4,20	3,00	3,20	3,00	0	2,00	3,00	5,00	4,63		
	(c)			2,50				3,20					5,00		5,00	
Bi-hydraté	(c)			2,50				3,20							5,00	5,00
Tri-hydraté	(c)			2,50				3,20							5,00	5,00

Annexe 7.12 : Positions des premiers maxima (R_{\max}) et premier minima (R_{\min}) des fonctions de distribution radiales, et contribution des différents types d'oxygènes (O_b , O_{bts} , O_w) à la première sphère de coordination des ions UO_2^{2+} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

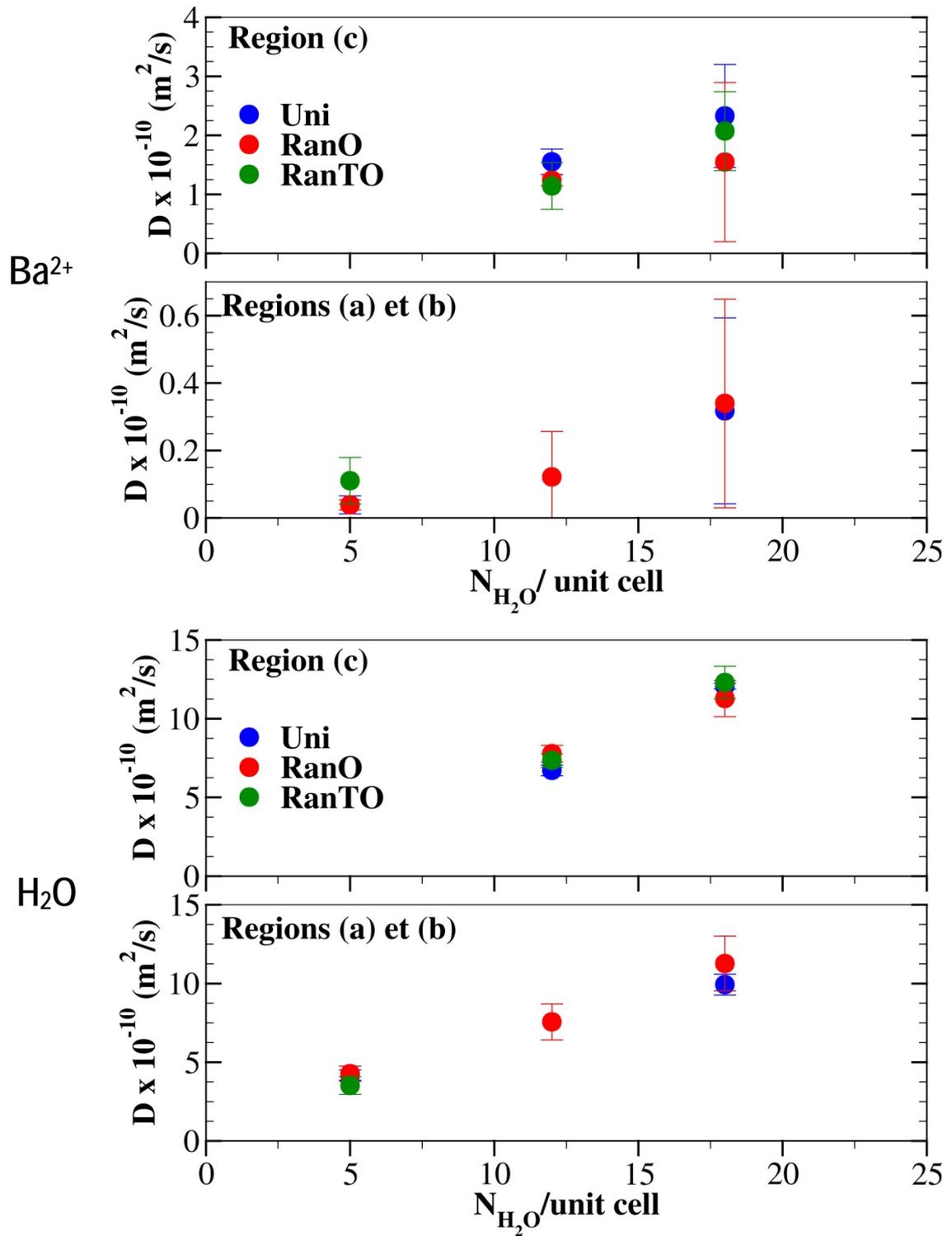
Annexe 8 : Coefficients de diffusion absolus et relatifs calculés pour le magnésium, le baryum, et l'eau.



Annexe 8.1 : Coefficients de diffusion du magnésium et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Mg ²⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,00006 - 0,004	0,14 - 0,21
Bi-hydraté		0,04 - 0,09	0,18 - 0,22
Tri-hydraté		0,16 - 0,19	0,39

Annexe 8.2 : Coefficients de diffusion relatifs du magnésium et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.



Annexe 8.3 : Coefficients de diffusion du baryum et de l'eau calculés pour les trois modèles de montmorillonites utilisés dans ce travail, en fonction du degré d'hydratation et de la distance par rapport à la surface de l'argile (région (a), (b) et (c)).

Etat d'hydratation	Source de données	Ba ²⁺	H ₂ O
Mono-hydraté	Ce travail	0,005 - 0,02	0,13 - 0,17
Bi-hydraté		0,10 - 0,15	0,25 - 0,28
Tétra-hydraté		0,22 - 0,28	0,44 - 0,47

Annexe 8.4 : Coefficients de diffusion relatifs du baryum et de l'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Thèse de Doctorat

Brice F. Ngouana W.

Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique.

Molecular modeling of the hydration, the structure, and the mobility of ions and water in the interlayer space and at the surface of a smectitic clay.

Résumé

L'étude de l'adsorption et de la mobilité des ions dans les argiles est importante pour mieux appréhender de nombreux processus géochimiques et environnementaux, de même que pour prédire le comportement des radionucléides dans les conditions du stockage géologique. A cause de leurs tailles très petites ($< 2\mu\text{m}$), il n'est pas toujours évident d'étudier les argiles à l'aide des méthodes et techniques expérimentales existantes. L'une des alternatives à ce problème consiste alors à utiliser la modélisation moléculaire pour les étudier. En plus de leurs tailles fines, les argiles présentent également des structures complexes, qui peuvent survenir en raison de la multiplicité de possibilités de distributions et d'arrangements des substitutions isomorphiques dans leurs couches. Il a été clairement démontré qu'il existe une corrélation entre la distribution des substitutions dans les couches des argiles et les propriétés de ces dernières. En revanche, ceci reste à démontrer en ce qui concerne l'arrangement de ces substitutions dans les couches de l'argile. Dans ce travail, la modélisation moléculaire est utilisée pour déterminer et comparer les propriétés d'hydratation, ainsi que la structure et la mobilité des ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) et de l'eau dans l'espace interfoliaire de trois modèles de montmorillonite, différents entre eux par l'arrangement des substitutions isomorphiques dans les couches de l'argile. L'adsorption et la diffusion des cations cités plus haut et de l'eau sont également étudiées à la surface de la montmorillonite et les résultats sont comparés à ceux obtenus dans l'espace interfoliaire à 298 K et à 363 K. Les résultats obtenus dans ce travail s'accordent bien avec les observations expérimentales, et font ressortir une corrélation plus ou moins importante entre le modèle d'argile utilisé et le type de propriété calculée. Cette corrélation dépend également de la nature du cation présent dans la structure de la montmorillonite et de sa teneur en eau.

Mots clés

Argiles, smectites, montmorillonite, cations monovalents, cations divalents, substitutions isomorphiques, hydratation, diffusion.

Abstract

The study of adsorption and ion mobility in clay minerals is important for a better understanding of many geochemical and environmental processes, as well as to predict the behavior of radionuclides in geological storage conditions. Because of their very small size ($< 2\mu\text{m}$), it is not always easy to study clays by using the existing experimental methods and techniques. One alternative to this issue is to use computational molecular modeling to carry out clay studies. In addition to their tiny size, clays minerals also have complex structures, which can appear due to various possibilities in the distribution and arrangement of isomorphous substitutions in their layers. It has been clearly demonstrated that there is a strong correlation between the distribution of substitutions in the clay layers and their properties. However, this remains to be shown regarding the arrangement of the substitutions in the layers of the clay. In this work, computational molecular modeling techniques are used to determine and compare the hydration properties, as well as the structure and mobility of ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}) and water in the interlayer space of the three models of montmorillonite, that differ from each other by the arrangement of isomorphous substitutions in the clay layers. The adsorption and diffusion of the previously listed cations and water are also studied on the surface of montmorillonite clay and the results are compared to those obtained in the interlayer space both at 298 K and at 363 K. The data generated in this work agree well with experimental observations, and show a more or less significant correlation between the clay model used and the type of property calculated.

Key Words

Clays, smectites, montmorillonite, monovalent cations, divalent cations, isomorphous substitutions, hydration, diffusion.