

Les smectites calciques

Cette partie va traiter des résultats obtenus pour les smectites dioctaédriques calciques dont la formule structurale générale est : $\text{Ca}^{2+}_{0.5(x-z)}(\text{Si}_{4-x+y}\text{Al}_{x-y})(\text{Al}_{2-y+z}\text{Mg}_{y-z})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

II.1. Caractérisation chimique

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

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

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

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

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

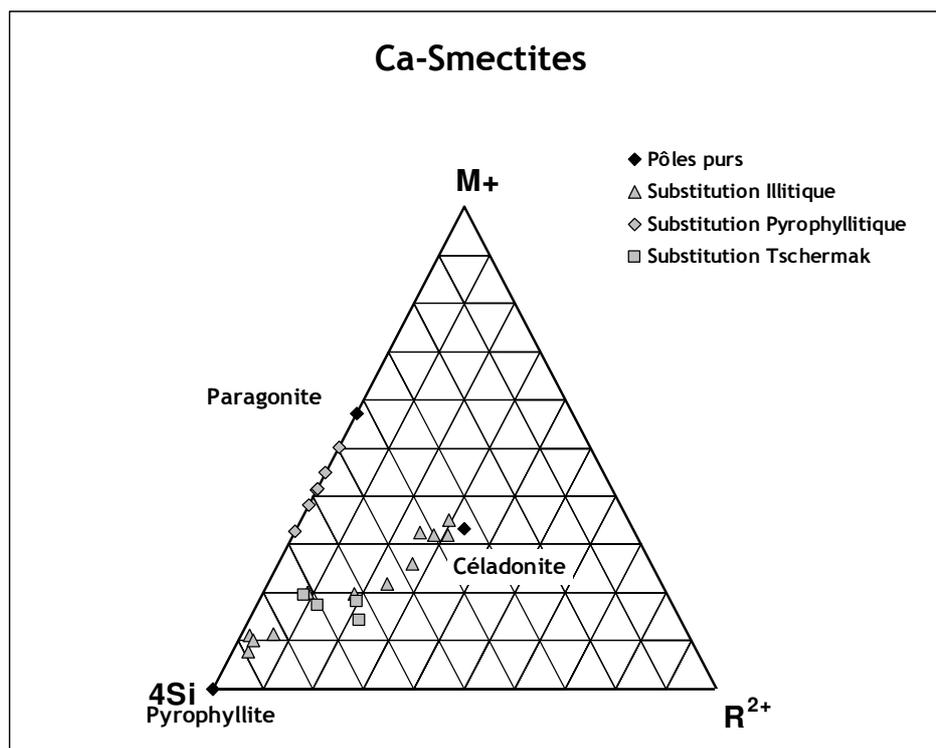


Figure 36 : Échantillons de Ca-smectites analysés au MEB-EDS

II.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques

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

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

II.2.1. État 0W

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

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

Dans ce cas-ci, nous disposons de la valeur du volume molaire de la pyrophyllite mais celui de l'autre pôle pur, la Ca-paragonite ((Si₃Al)Al₂Ca_{0.5}O₁₀(OH)₂) est inconnu, nous

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

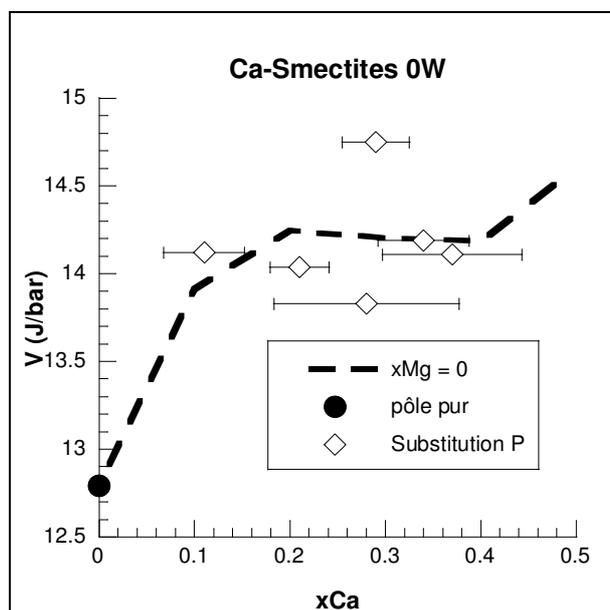


Figure 37 : Variations de volumes molaires pour $x_{Mg} = 0$

L'équation de la courbe est :

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

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

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

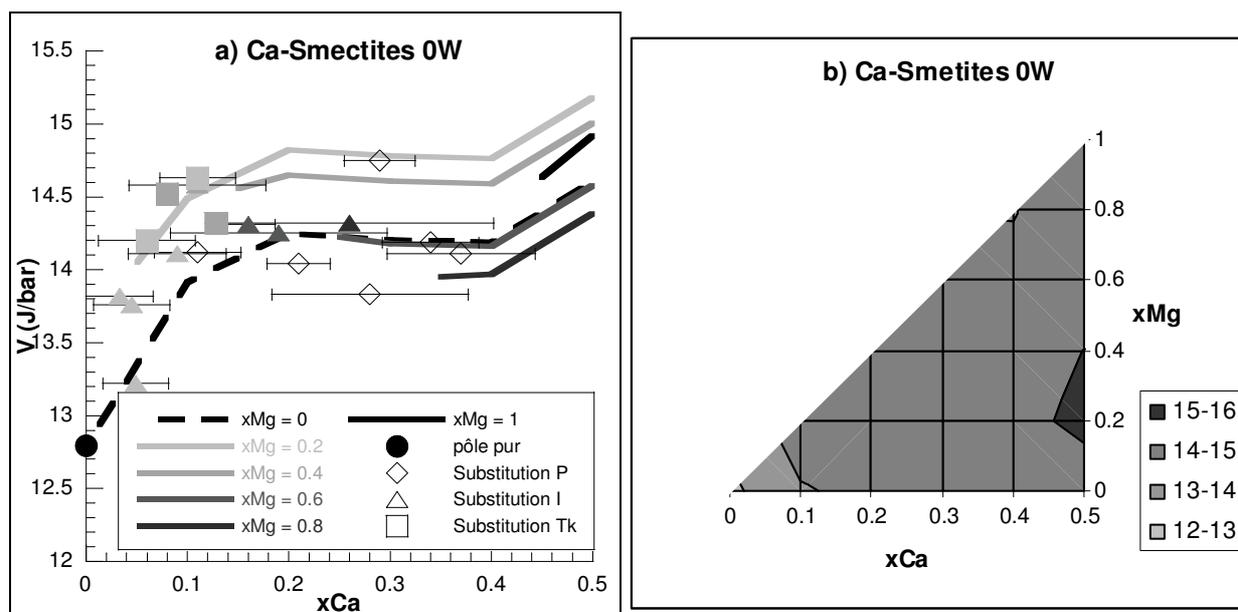


Figure 38 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 0W ; a) $V = f(x_{Ca})$ avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

L'équation de la courbe est :

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

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

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

II.2.2. État 3W

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

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

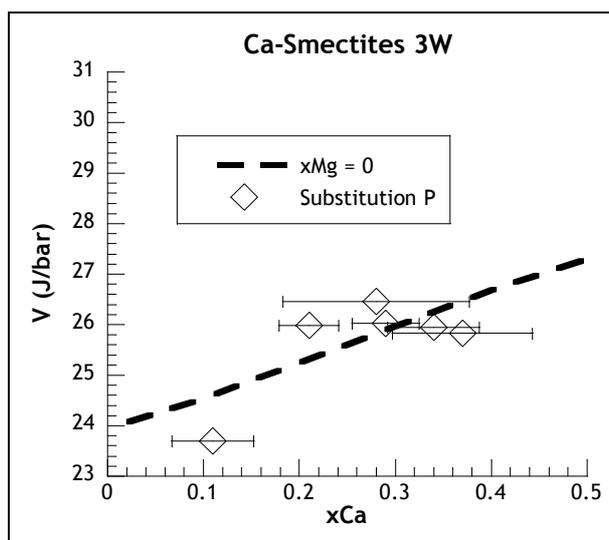


Figure 39 : Variations de volumes molaires pour $x_{Mg} = 0$

L'équation de la courbe est :

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

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

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

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

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

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

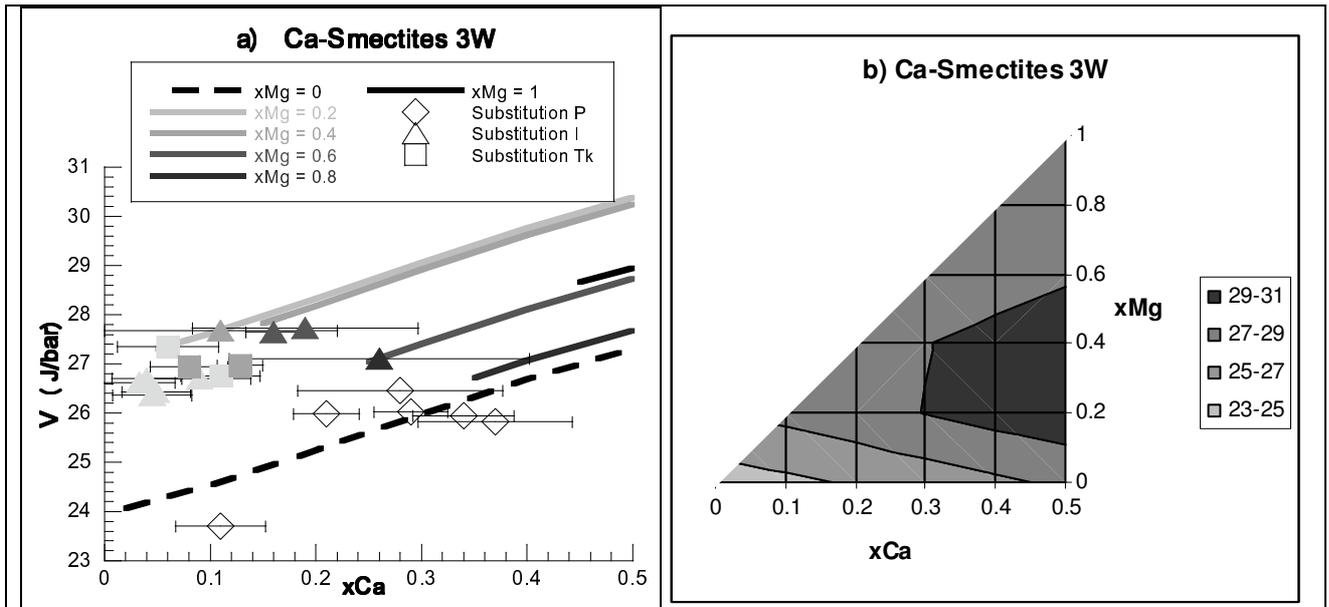


Figure 40 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 3W ; a) $V = f(x_{Ca})$ avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

II.2.3. Adéquation du modèle

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

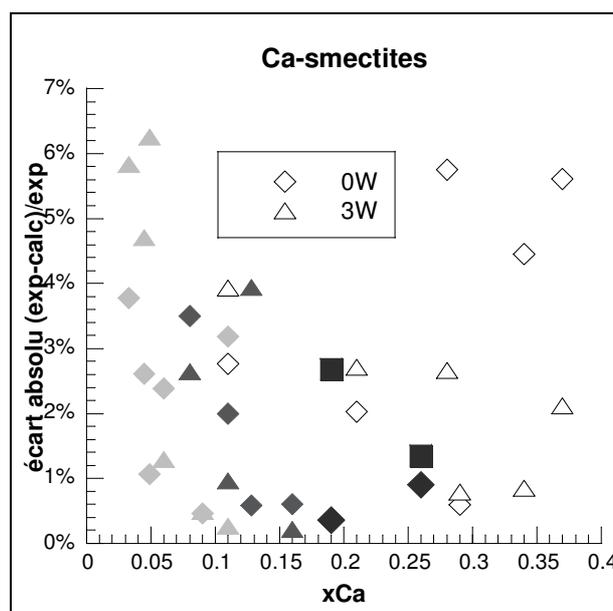


Figure 41 : Adéquation du modèle pour les Ca-smectites

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

II.3.1. État 1W

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

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

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

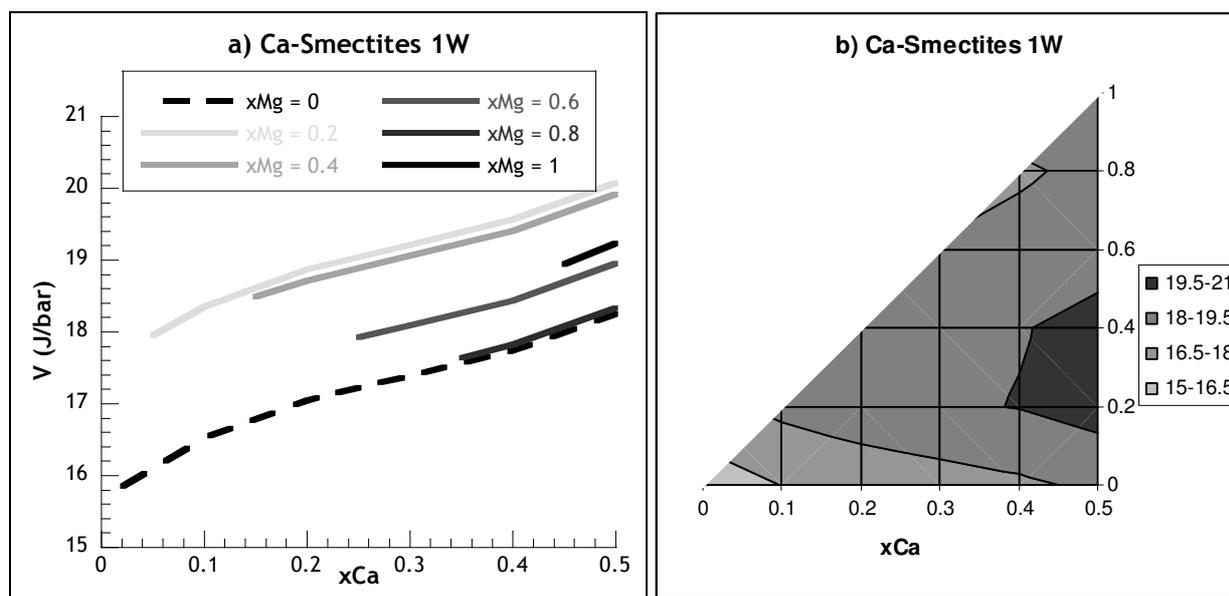


Figure 42 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 1W ; a) $V = f(x_{Ca})$ avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca}, x_{Mg})

II.3.2. État 2W

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

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

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

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

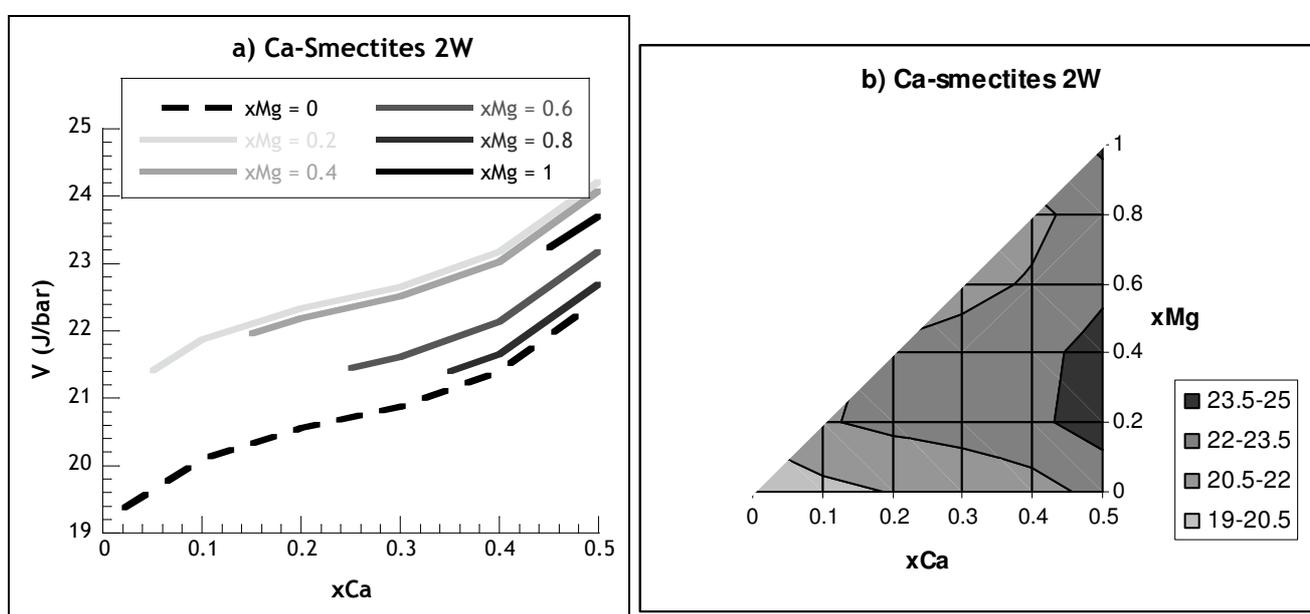


Figure 43 : Variations de volumes molaires pour les Ca-smectites 2W ; a) $V = f(x_{Ca})$ avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_{Ca} , x_{Mg})

En résumé sur les Ca-smectites

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

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

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

⁽¹⁾ Valeurs obtenues expérimentalement

⁽²⁾ Valeurs obtenues par calculs

III. Les illites

III.1. Caractérisation chimique

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

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

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

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

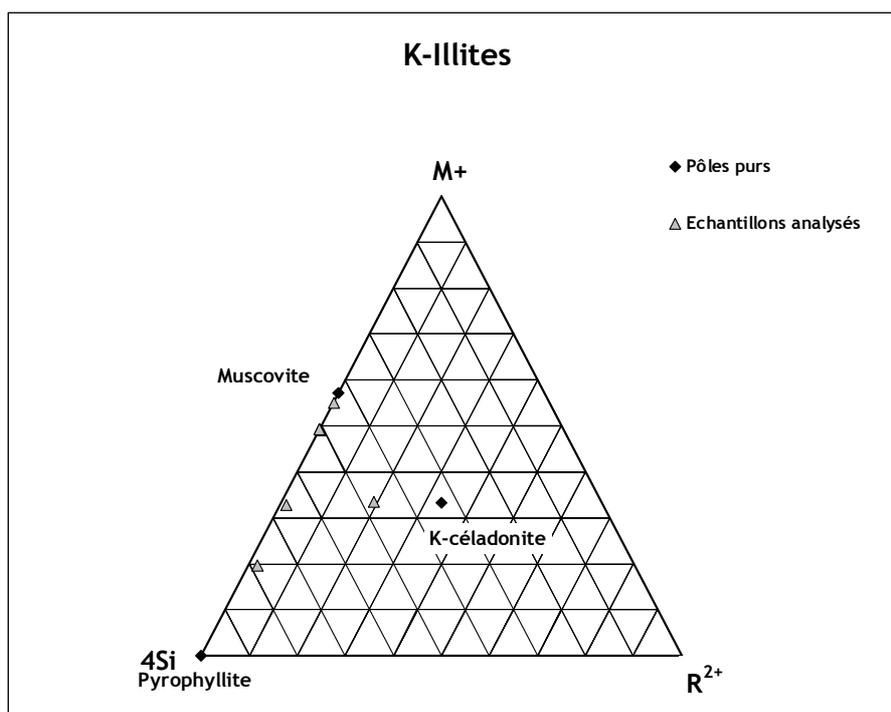


Figure 44 : Échantillons de K-illites analysés au MEB-EDS

III.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques

III.2.1. Établissement du modèle

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

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

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

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

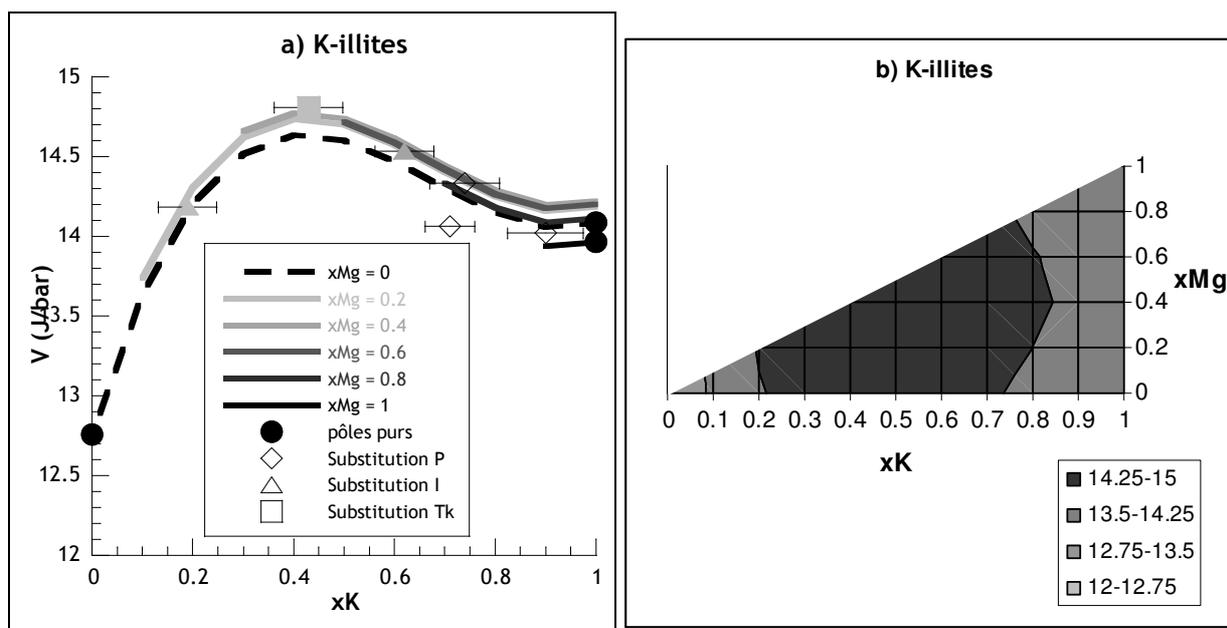


Figure 45 : Variations de volumes molaires des K-illites ; a) $V = f(x_K)$ avec l'influence de x_{Mg} en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan (x_K, x_{Mg})

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

III.2.2. Adéquation du modèle

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

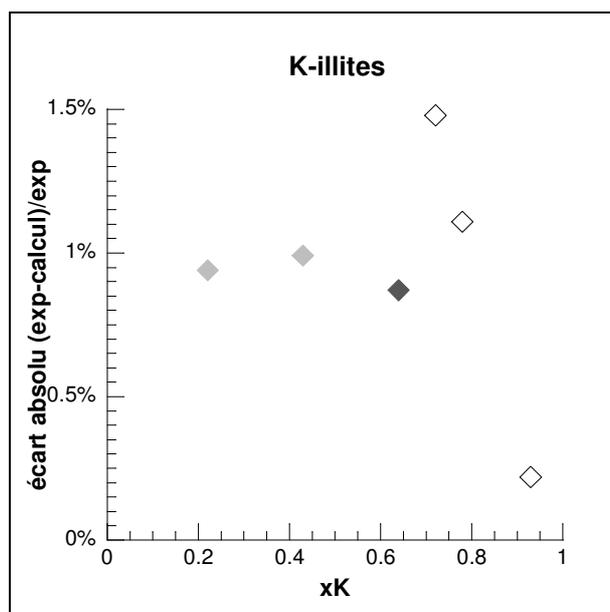


Figure 46 : Adéquation du modèle pour les K-illites

En résumé sur les illites

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

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

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

⁽¹⁾ Valeurs obtenues expérimentalement

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

IV. Mesure de la quantité d'eau interfoliaire

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

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

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

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

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

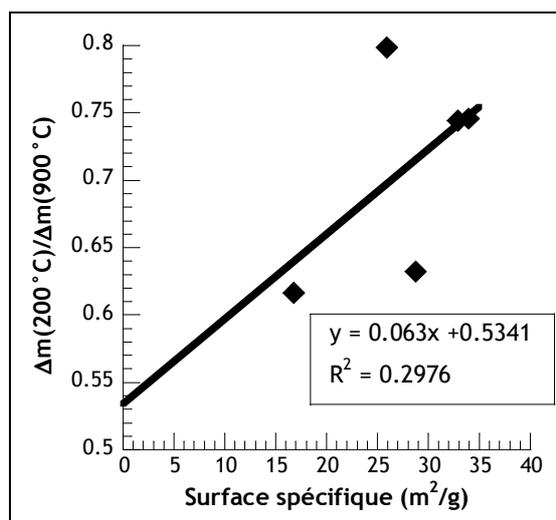


Figure 47 : Perte de masse en fonction de la surface spécifique pour une smectite de composition donnée à différentes granulométries

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

$$N_{\text{pfu}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{smc}}}$$

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

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

	Séchée	Broyée manuellement	Lyophilisée	Lyophilisée 2 ^e essai	Broyée au Microniser
Masse initiale d'échantillon (g)	0.03263	0.04012	0.01066	0.0411	0.03775
N_{smc}	2.20e19	2.52e19	9.95e18	4.65e19	1.51e19
$N_{\text{H}_2\text{O}}$	8.73e19	1.26e20	2.63e19	1.27e20	5.98e19
N_{pfu}	3.97	5.01	2.64	2.74	3.96

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

Conclusions

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

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

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

CHAPITRE 5 :

Discussion et

interpretations

