

---

# Détermination des paramètres thermodynamiques

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

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

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

## I. Rappels de thermodynamique sur les solutions solides

### I.1. Définition

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

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

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

## I.2. Les solutions solides par substitution

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

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

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

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

### I.3. Les pôles purs

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

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

**Tableau 23 : Pôles purs choisis**

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

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

**Tableau 24 : Volumes molaires des pôles purs**

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

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

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

**Tableau 25 : Volume molaire de la céladonite**

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

Pour les smectites calciques, nous avons le même système de pôles purs en remplaçant le Na<sup>+</sup> par 0.5Ca<sup>2+</sup>. Les pôles purs sont donc : pyrophyllite, Ca-paragonite [Si<sub>3</sub>Al]Al<sub>2</sub>Ca<sub>0.5</sub> et Ca-céladonite Si<sub>4</sub>[AlMg]Ca<sub>0.5</sub>. Ces phases, hormis la pyrophyllite, n'étant pas des phases réelles nous n'avons pas de données de la littérature à leur sujet, nous avons donc raffiné ces volumes par le biais de nos calculs, détaillés ci-après.

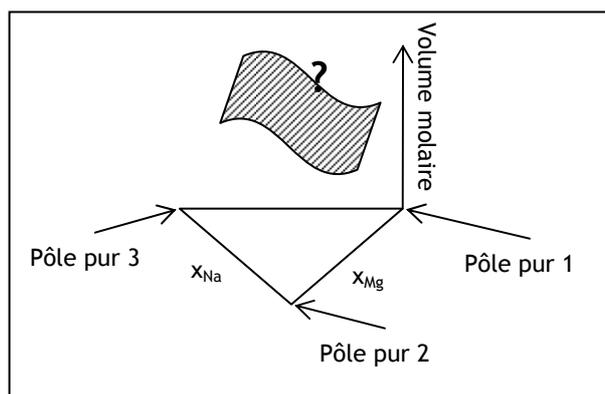
Dans le cas des illites potassiques, les pôles purs choisis sont : pyrophyllite, muscovite [Si<sub>3</sub>Al]Al<sub>2</sub>K et K-céladonite Si<sub>4</sub>[AlMg]K. Les volumes molaires sont bien connus dans la littérature d'autant que certains auteurs (Parra *et al.* (2002) ; Dubacq (2008) ; Vidal et Dubacq (2009)) ont déjà travaillé sur les volumes molaires des illites dans ce système et ont donc déjà contraint les pôles purs et certains paramètres de solutions solides. En effet, Parra *et al.* (2002) ont travaillé sur le calibrage des paramètres thermodynamiques de la substitution Al-Mg dans le cadre d'illites potassiques. Ils ont ainsi déterminé les paramètres d'excès de la solution solide et notamment les paramètres de volumes, qui sont ceux qui nous intéressent (Tableau 26). Dans la suite de ce travail nous avons donc utilisé leurs résultats pour obtenir les paramètres de la substitution K-□.

**Tableau 26 : Paramètres thermodynamiques des illites**

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

## I.4. Les diagrammes de phases

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



**Figure 21** : Diagramme de phases

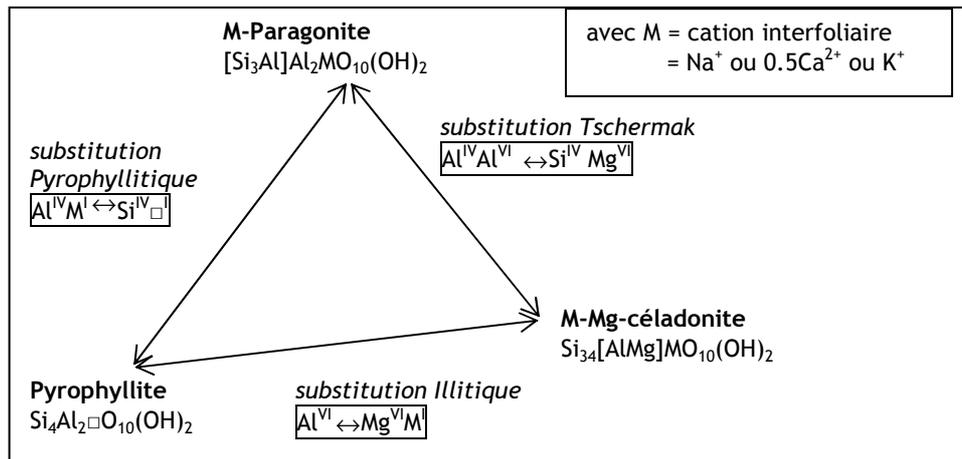
L'objectif est de déterminer l'équation de la nappe  $V_m = f(x_{Na}, x_{Mg})$ . Pour des soucis de lisibilité, dans la suite de ce rapport nous représenterons les diagrammes à 2 axes uniquement :  $V_m = f(x_{Na})$  la composante  $x_{Mg}$  sera prise en compte grâce à des dégradés de couleurs.

### En résumé sur les solutions solides

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

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

( $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), la paragonite ( $[\text{Si}_3\text{Al}]\text{Al}_2\text{NaO}_{10}(\text{OH})_2$ ) et la Na-Mg-céladonite ( $\text{Si}_4[\text{AlMg}]\text{NaO}_{10}(\text{OH})_2$ ), qui sont des minéraux relativement connus et dont nous disposons donc des valeurs de volumes molaires. Pour les Ca-smectites et les K-illites, les pôles purs sont les mêmes que pour les Na-smectites en remplaçant les cations interfoliaires  $\text{Na}^+$  par  $0.5\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  respectivement. La Figure 22 résume les différentes substitutions et positions des pôles purs pour notre étude.



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

## II. Étude bibliographique : modèles existants et leurs limites

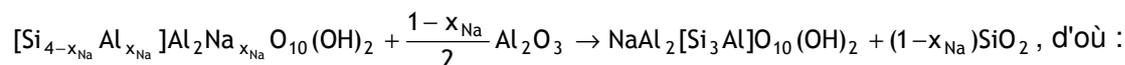
### II.1. Ransom et Helgeson

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

$$Z^{\circ} = \sum_i n_i Z^{\circ}_{i,P,T} \quad \text{Eq. 2}$$

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

Par exemple pour une beidellite anhydre de composition  $[\text{Si}_{4-x_{\text{Na}}} \text{Al}_{x_{\text{Na}}}] \text{Al}_2 \text{Na}_{x_{\text{Na}}} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ , on peut écrire :



$$Z^{\circ} \text{beidellite} = Z^{\circ} \text{paragonite} + (1-x_{\text{Na}}) Z^{\circ} \text{SiO}_2 - \frac{1-x_{\text{Na}}}{2} Z^{\circ} \text{Al}_2 \text{O}_3,$$

avec paragonite =  $\text{NaAl}_2 [\text{Si}_3 \text{Al}] \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ .

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

$$V^{\circ} = V_{\text{lat}}^{\circ} + V_{\text{int}}^{\circ} + n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})} \quad \text{Eq. 3}$$

où  $V^{\circ}$  est le volume molaire de la smectite que l'on cherche,  $V_{\text{lat}}^{\circ}$  et  $V_{\text{int}}^{\circ} = 0$  respectivement les volumes standards du réseau silicaté et de l'interfoliaire sec, ces deux volumes étant calculés à partir de l'équation (1),  $n_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})}$  le nombre de molécules d'eau interfoliaires pour une smectite totalement hydratée et  $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})}$  le volume occupé par l'eau interfoliaire. On observe donc une translation d'un facteur  $n_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})} V_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})}$  quand on passe d'une smectite déshydratée à une smectite hydratée.

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

$$n_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})} = \frac{\rho_{\text{il}} (V_{\text{il}}^{\circ} - V_{\text{cat}}^{\circ})}{M_w} = 4.5$$

où :

- $\rho_{\text{il}} = 1,05$  est la densité de l'eau interfoliaire d'après Hawkins et Egelstaff (1980)
- $V_{\text{il}}^{\circ} = \frac{abc \times \cos(90 - \beta) \times N_A}{10^{24} Z} = 78,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , avec les paramètres de maille de la pyrophyllite
- $V_{\text{cat}}^{\circ} = 0,3 \times 2,66 = 0,798 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , le volume occupé par les cations interfoliaires (dans ce modèle :  $\text{Na}^+$ )
- $M_w = 18,0153 \text{ g/mol}$ , la masse molaire de l'eau

Le volume occupé par l'eau interfoliaire  $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})}$  est calculé ainsi :

$$V_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})} = \frac{V_{\text{il}}^{\circ} - V_{\text{cat}}^{\circ}}{n_{\text{H}_2\text{O}(\text{il})}} = 17,22 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

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

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

## II.2. Parra *et al.* 2002

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

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

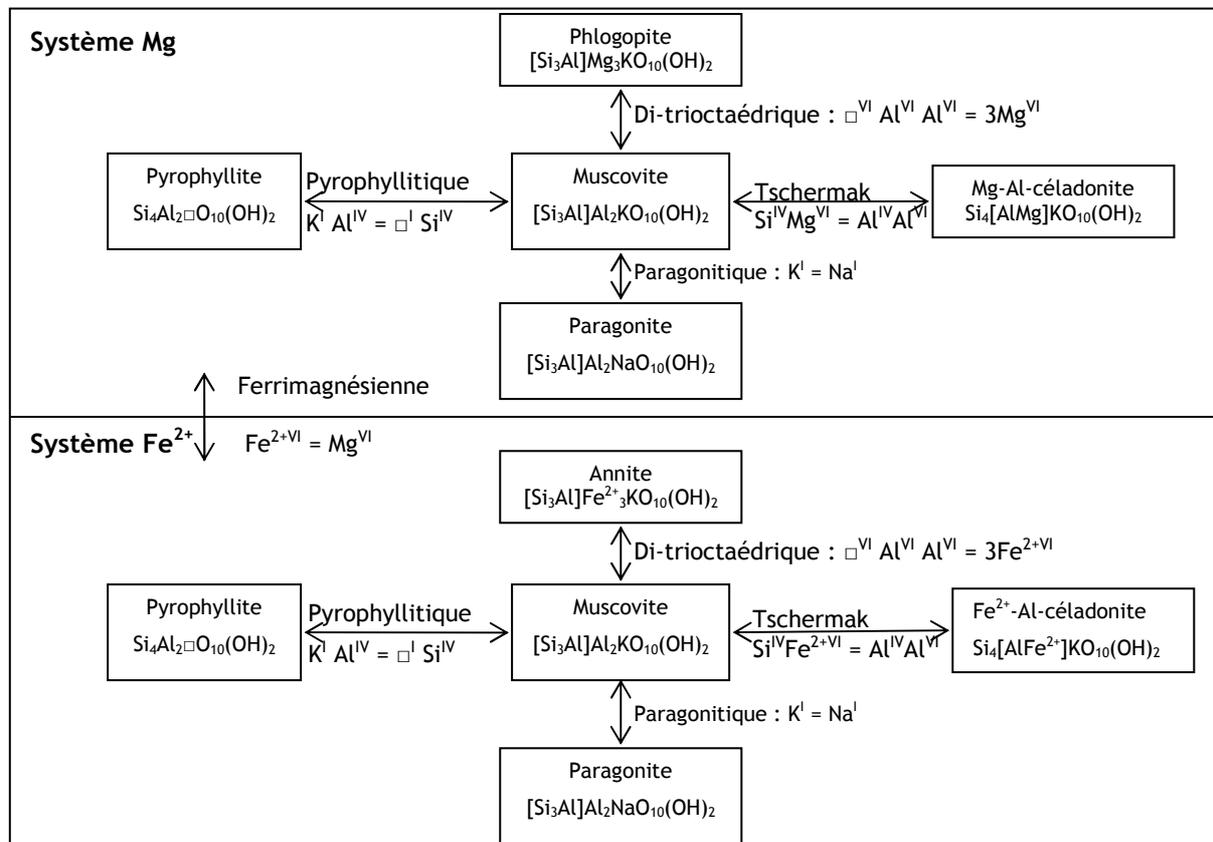


Figure 23 : Récapitulatif des solutions solides étudiées (Parra *et al.*, 2002)

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

$$V = x_{ms} \times V_{ms}^o + x_{cel} \times V_{cel}^o + V_{excès} \quad \text{Eq. 4}$$

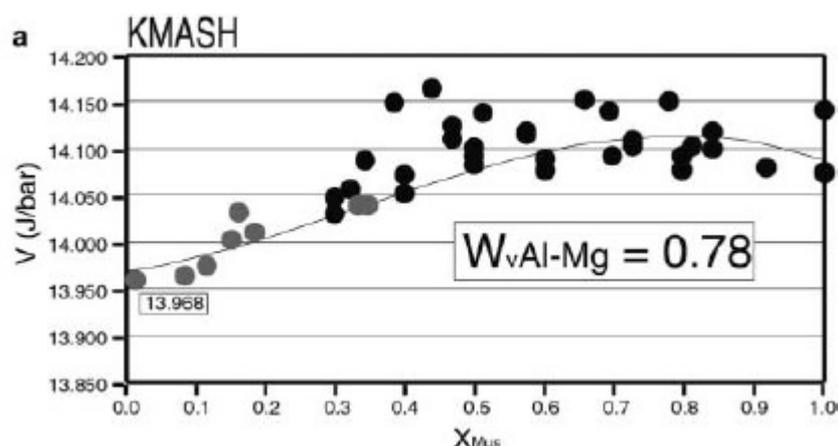
où  $V_{excès} = x_{Al} \times x_{Mg} \times W_V^{Al-Mg}$

et

$$x_{ms} = x_{Al} \times x_{Mg}$$

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

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



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

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

### II.3. Vidal et Dubacq 2009

Vidal et Dubacq (2009) ont mis au point un modèle de solution solide non idéale pour tenir compte de la déshydratation par paliers des phyllosilicates dioctaédriques et trioctaédriques. Ils ont calculé le nombre de molécules d'eau interfoliaire pour chaque état d'hydratation ( $m_n$  où  $n = 0, 1, 2$  ou  $3$  et correspond au degré d'hydratation) à partir des volumes molaires de Ransom et Helgeson (1994a) avec les paramètres de maille suivants :  $a = 5.17 \text{ \AA}$  et  $b = 8.9 \text{ \AA}$  pour les smectites dioctaédriques et  $a = 5.3 \text{ \AA}$  et  $b = 9.2 \text{ \AA}$  pour les smectites trioctaédriques,  $\beta = 100^\circ$ ,  $Z = 2$  et  $c = 10 \text{ \AA}$  pour  $n = 0$ ,  $c = 12.5 \text{ \AA}$  pour  $n = 1$ ,  $c = 15 \text{ \AA}$  pour  $n = 2$  et  $c = 18.5 \text{ \AA}$  pour  $n = 3$ . En considérant une densité de l'eau dans l'espace interfoliaire égale à 1.06, ils ont calculé :  $m_1 = 2 \text{ mol H}_2\text{O}$  par unité formulaire (p.f.u.),  $m_2 = 4 \text{ mol H}_2\text{O}$  p.f.u. et  $m_3 = 7 \text{ mol H}_2\text{O}$  p.f.u. Ils ont également considéré que  $m_0 = 0.7 \text{ mol H}_2\text{O}$  p.f.u.

Dans le cas des smectites dioctaédriques, qui est celui qui nous intéresse dans le cadre de notre travail, ils ont considéré une beidellite de composition  $R^+_{0.3}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2, m_n H_2O$ , où  $R^+$  est le cation interfoliaire et  $R^+ = Na^+, K^+, 0.5Mg^{2+}, 0.5Ca^{2+}$ . Ils ont défini quatre solutions solides notées Beid.0.7 $H_2O$ , Beid.2.1 $H_2O$ , Beid.4.2 $H_2O$  et Beid.7.3 $H_2O$ . Chaque solution solide présente 4 pôles purs beidellites hydratées et une beidellite déshydratée et 4 pôles purs micas ( $R^+$ -muscovite avec  $R^+ = Na^+, K^+, 0.5Mg^{2+}, 0.5Ca^{2+}$ ). Le schéma suivant (Figure 25) résume les différentes solutions solides considérées.

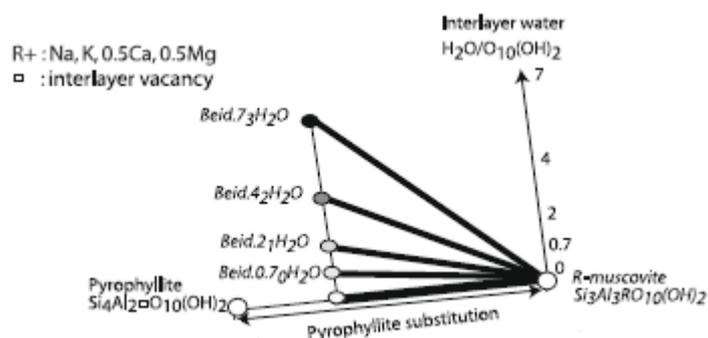


Figure 25 : Résumé des solutions solides étudiées (Vidal et Dubacq, 2009)

La prise en compte de la déshydratation par paliers est donnée par l'équation suivante (Ransom et Helgeson (1994a)):  $\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.A} + m_n\text{H}_2\text{O}$  où Smect.A est le pôle pur déshydraté  $\text{Smect.A} = \text{Smect.}0_0\text{H}_2\text{O}$ . A la température de réaction, on peut écrire :



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

## II.4. Dubacq *et al.* 2010

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

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

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

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

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

### III. Hypothèses

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

$$G_i = \Delta_f H_0 - TS_0 + \int V dP + \int C_p dT - T \int \frac{C_p}{T} dT \quad \text{Eq. 5}$$

On a :

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

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

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

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

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

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

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

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

## IV. Mise en place de notre modèle

### IV.1. Équation du modèle

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

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

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

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

En développant on a :

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

avec

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

On peut donc réécrire l'équation du modèle :

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

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

## IV.2. Calcul des paramètres d'excès

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

## Conclusion

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

interfoliaires et tétraédriques, ensuite la substitution illitique, qui a lieu entre les sites interfoliaires et octaédriques et enfin la substitution Tschermak, entre les sites tétraédriques et octaédriques. Les pôles purs que nous avons choisis sont : la pyrophyllite  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , la M-paragonite  $[\text{Si}_3\text{Al}]\text{Al}_2\text{MO}_{10}(\text{OH})_2$  et la M-Mg-céladonite  $\text{Si}_4[\text{AlMg}]\text{MO}_{10}(\text{OH})_2$ , où M est le cation interfoliaire et  $M = \text{Na}^+$ ,  $0.5\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  dans le cas des smectites sodiques, calciques et des illites potassiques respectivement. Ces pôles purs sont des minéraux connus et dont les volumes molaires sont connus dans la littérature, c'est pourquoi ils nous serviront de contraintes.

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

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

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

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



# **CHAPITRE 4 :**

## **Résultats expérimentaux**



## Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

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

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

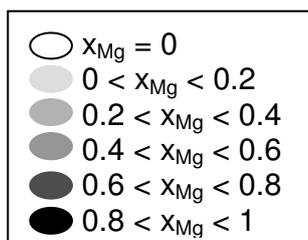
Les paramètres d'excès sont tout d'abord calculés pour la substitution interfoliaire à partir des échantillons ne contenant pas de  $Mg^{2+}$  (substitution pyrophyllitique), puis ces paramètres sont fixés et à partir de l'ensemble des échantillons on peut calculer les paramètres d'excès de la substitution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

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

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

**N.B. :**

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



**Figure 26 : Echelle de couleurs pour la substitution octaédrique**

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

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

Les conditions d'existence sont :

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

or on a  $x-z = x_R$  et  $y-z = x_{Mg}$  donc  $x-y = x_R - x_{Mg}$

On peut donc écrire :

$$1 \geq x_R \geq 0 \text{ et } x_R - x_{Mg} \geq 0 \text{ donc : } \boxed{1 \geq x_R \geq x_{Mg} \geq 0}.$$

Dans la suite de ce travail, les fonctions obtenues par régression seront donc représentées dans ce domaine d'existence.

## I. Les smectites sodiques

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

### I.1. Caractérisation chimique

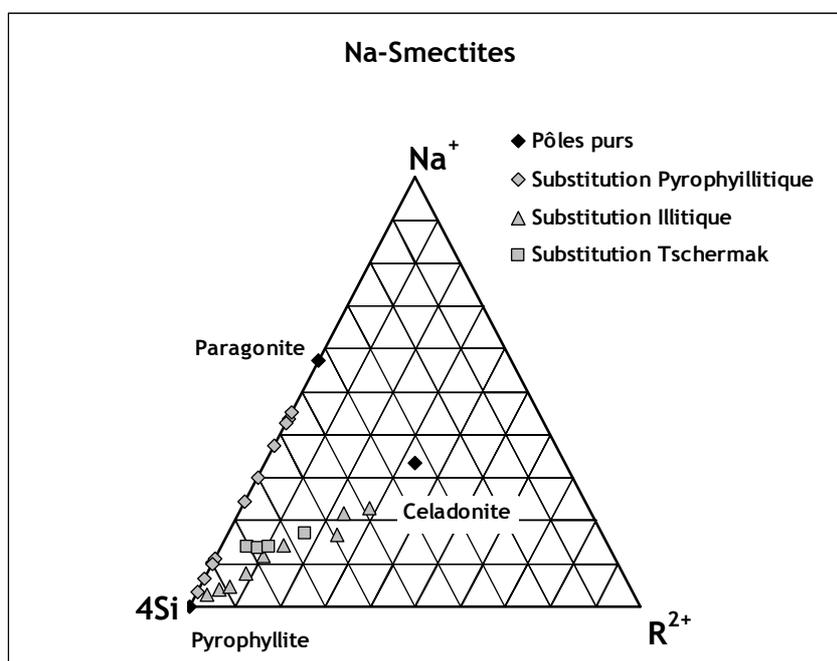
Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons sont synthétisés par cristallisation en voie hydrothermale d'un gel de composition stœchiométrique puis analysés par MEB-EDS après avoir été préparés par dépôt-poudre sur un ruban adhésif carboné. Pour chaque échantillon, entre 100 et 150 analyses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

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

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

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

effectuées au MEB-EDS pour chaque échantillon sont représentées dans le diagramme ternaire présenté en [Figure 27](#).



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

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

## 1.2. Caractérisation cristallographique et calcul des paramètres thermodynamiques

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

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

### 1.2.1. État 0W

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

**Tableau 29 : Valeurs de volumes molaires pour les Na-smectites OW**

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

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

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

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

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

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

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

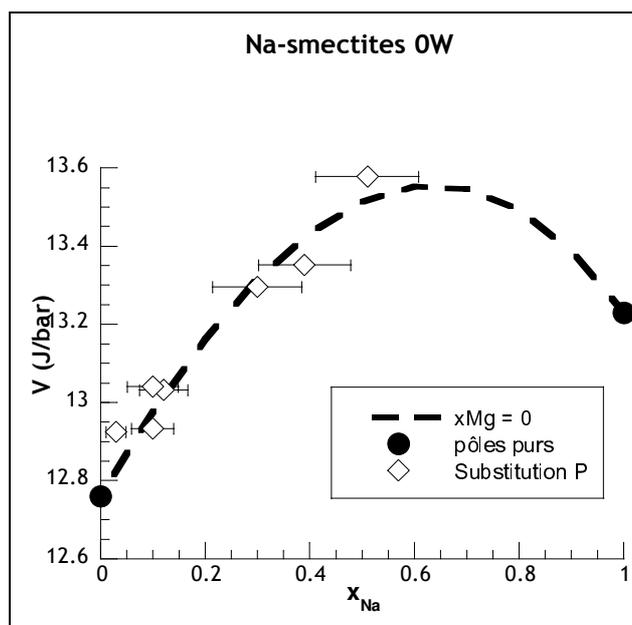


Figure 28 : Variations de volumes pour  $x_{Mg} = 0$

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

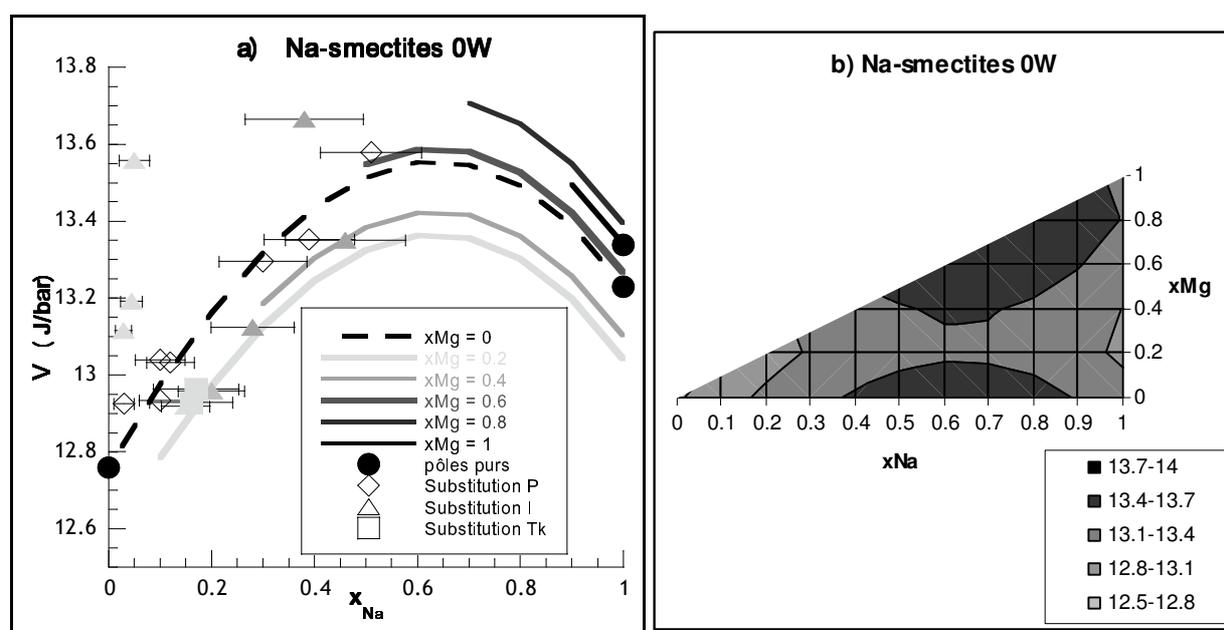


Figure 29 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites OW ; a)  $V = f(x_{Na})$  avec l'influence de  $x_{Mg}$  en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan  $(x_{Na}, x_{Mg})$

L'équation de la courbe est :

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

Les paramètres de Margules pour la substitution Al-Mg sont donc :  $W_{\text{Al-Mg}} = 1.064 \text{ J/bar}$  et  $W_{\text{Mg-Al}} - W_{\text{Al-Mg}} = -2.980 \text{ J/bar}$ , d'où  $W_{\text{Mg-Al}} = -1.916 \text{ J/bar}$ . Grâce à cette régression, nous avons également pu déterminer le volume molaire de la Na-Mg-céladonite ( $\text{Si}_4(\text{AlMg})\text{Na}$ ) :  $V_{\text{cel}} = 13.34 \text{ J/bar}$ . En raison de l'absence de points expérimentaux dans une partie de la gamme de composition chimique considérée, nous pouvons dire que la régression obtenue est fiable pour  $x_{\text{Na}}$  compris entre 0 et 0.6 et  $x_{\text{Mg}}$  compris entre 0 et 0.6.

### 1.2.2. État 2W

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

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

L'équation de la courbe est :

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

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

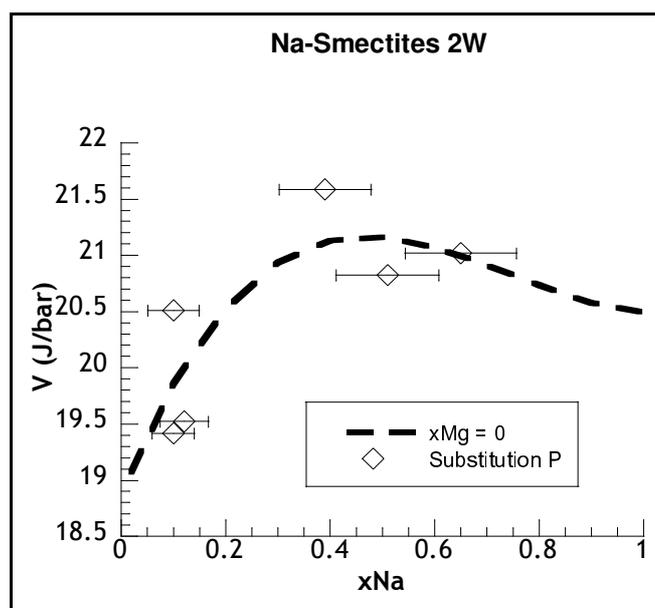


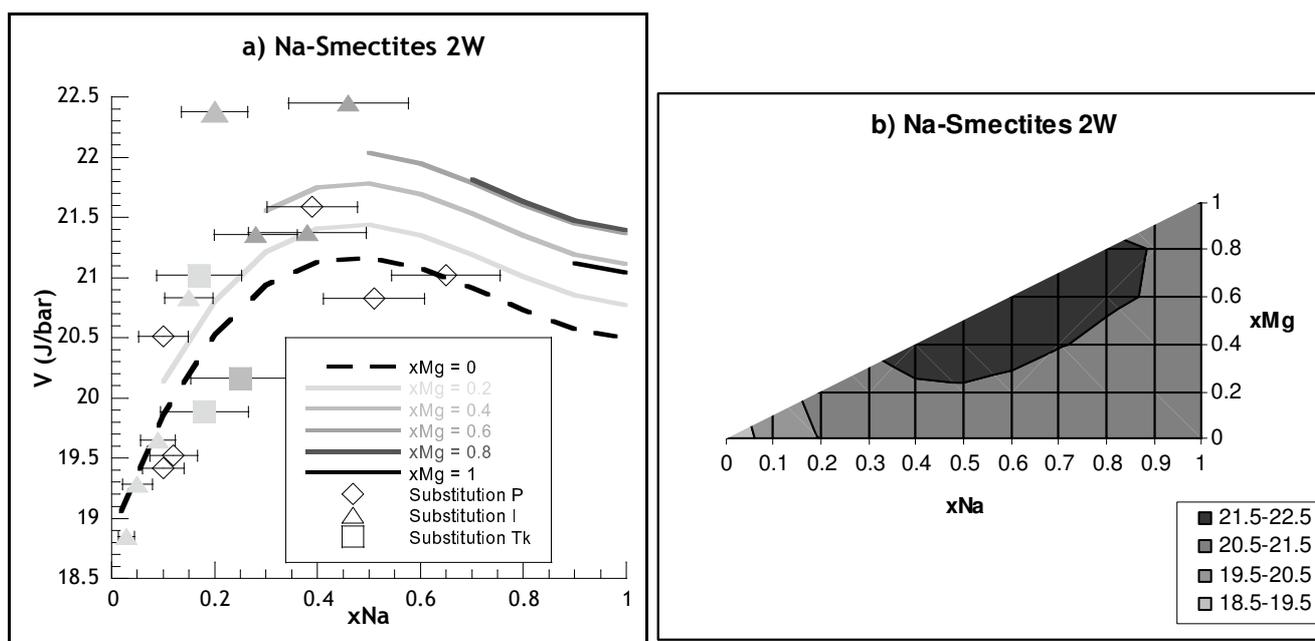
Figure 30 : Variations de volumes molaires pour  $x_{Mg} = 0$

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

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

On obtient :  $W_{Al-Mg} = 3.504 \text{ J/bar}$  et  $W_{Mg-Al} - W_{Al-Mg} = -3.064 \text{ J/bar}$ , d'où  $W_{Mg-Al} = 0.440 \text{ J/bar}$ .

On peut également calculer la valeur de la borne pour  $x_{Na} = 1$  et  $x_{Mg} = 1$  :  $V(1,1) = 21.03 \text{ J/bar}$ .



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

### 1.2.3. État 3W

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

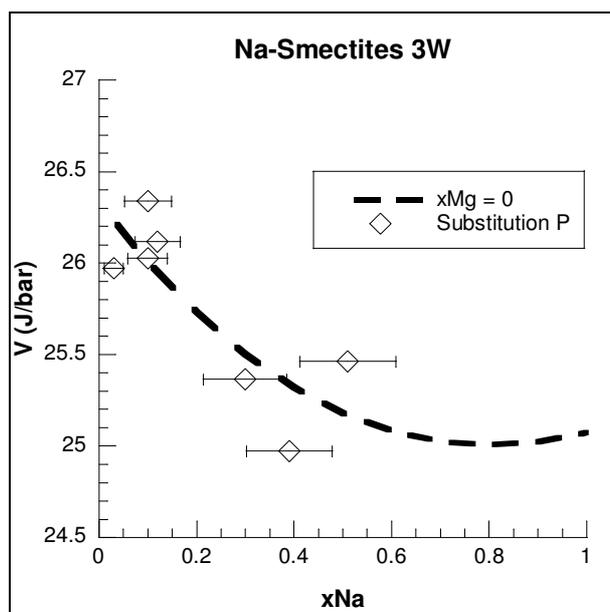
De la même façon que pour le cas précédent, les bornes de la fonction ne sont pas fixées du fait que les pôles purs choisis n'existent pas à l'état hydraté.

L'équation de la courbe est :

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

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

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



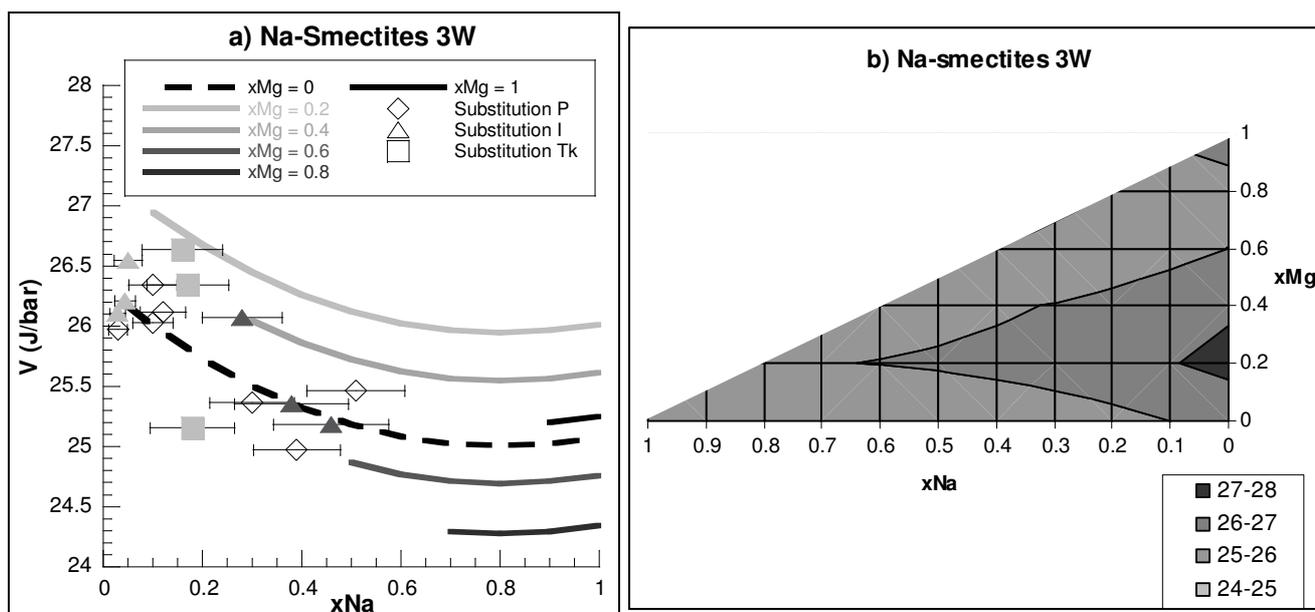
**Figure 32** : Variations de volumes molaires pour  $x_{Mg} = 0$

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

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

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

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  $x_{Na}$  compris entre 0 et 0.6 et  $x_{Mg}$  compris entre 0 et 0.8.



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

#### 1.2.4. Adéquation du modèle

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

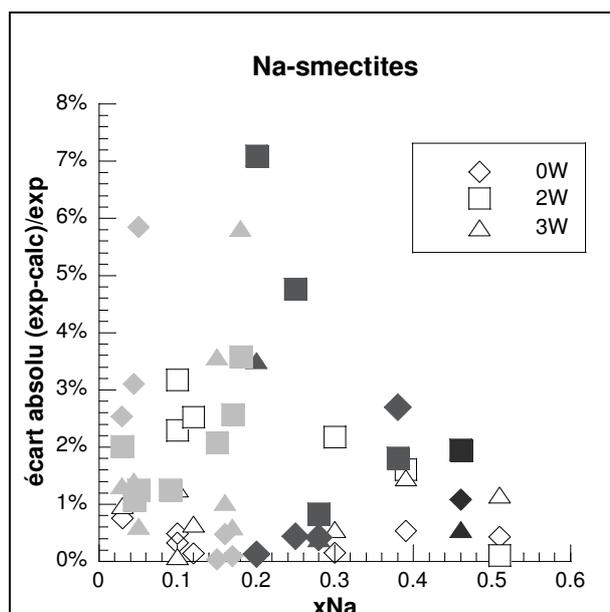


Figure 34 : Adéquation du modèle pour les Na-smectites

### 1.3. Calcul pour le degré d'hydratation manquant : 1W

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

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

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

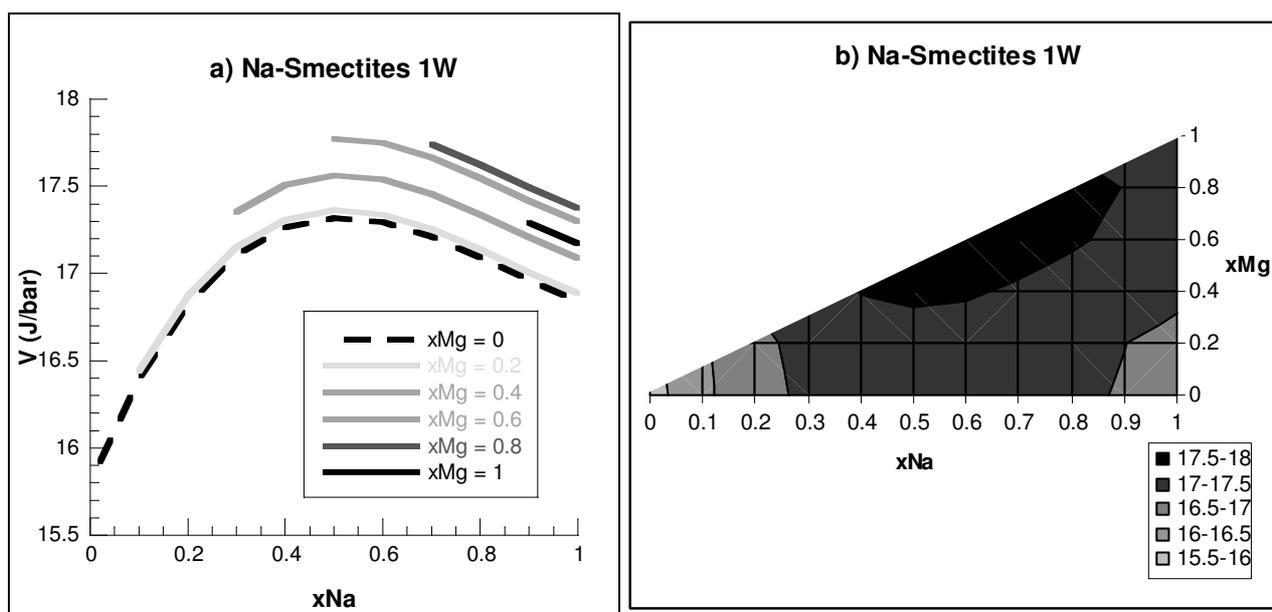


Figure 35 : Variations de volumes molaires pour les Na-smectites 1W ; a)  $V = f(x_{Na})$  avec l'influence de  $x_{Mg}$  en nuances de gris ; b) Projection des variations de volume sur le plan  $(x_{Na}, x_{Mg})$

### En résumé sur les Na-smectites

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

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

	$W_{\square-Na}$	$W_{Na-\square}$	$W_{Al-Mg}$	$W_{Mg-Al}$
0W <sup>(1)</sup>	2.327	1.824	1.064	-1.916
1W <sup>(2)</sup>	3.801	3.988	0.496	0.237
2W <sup>(1)</sup>	1.944	9.857	3.504	0.440
3W <sup>(1)</sup>	-1.970	-2.206	-9.154	9.367

<sup>(1)</sup> Valeurs obtenues expérimentalement

<sup>(2)</sup> Valeurs obtenues par calculs