
Discussion et interprétations des résultats expérimentaux

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

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

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

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

I. Étude des variations des paramètres de maille

I.1. Variations des paramètres de maille

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

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

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

Tableau 37 : Surface du plan (a,b) en fonction de l'hydratation et du cation interfoliaire (\AA^2). Les valeurs calculées sont pour des valeurs de paramètres a et b moyens pour chaque type de smectite

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

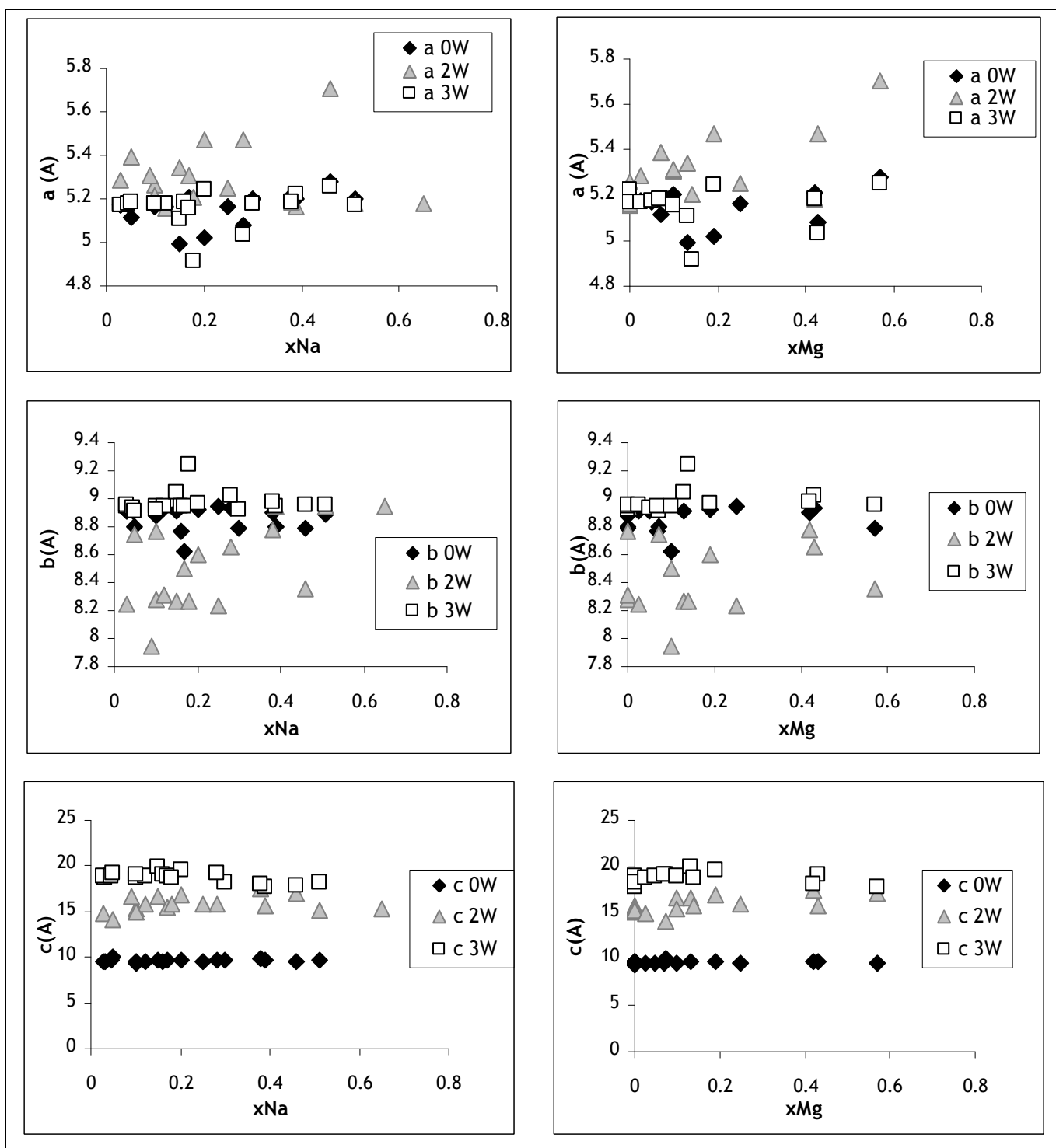


Figure 48 : Variations des paramètres de maille des Na-smectites

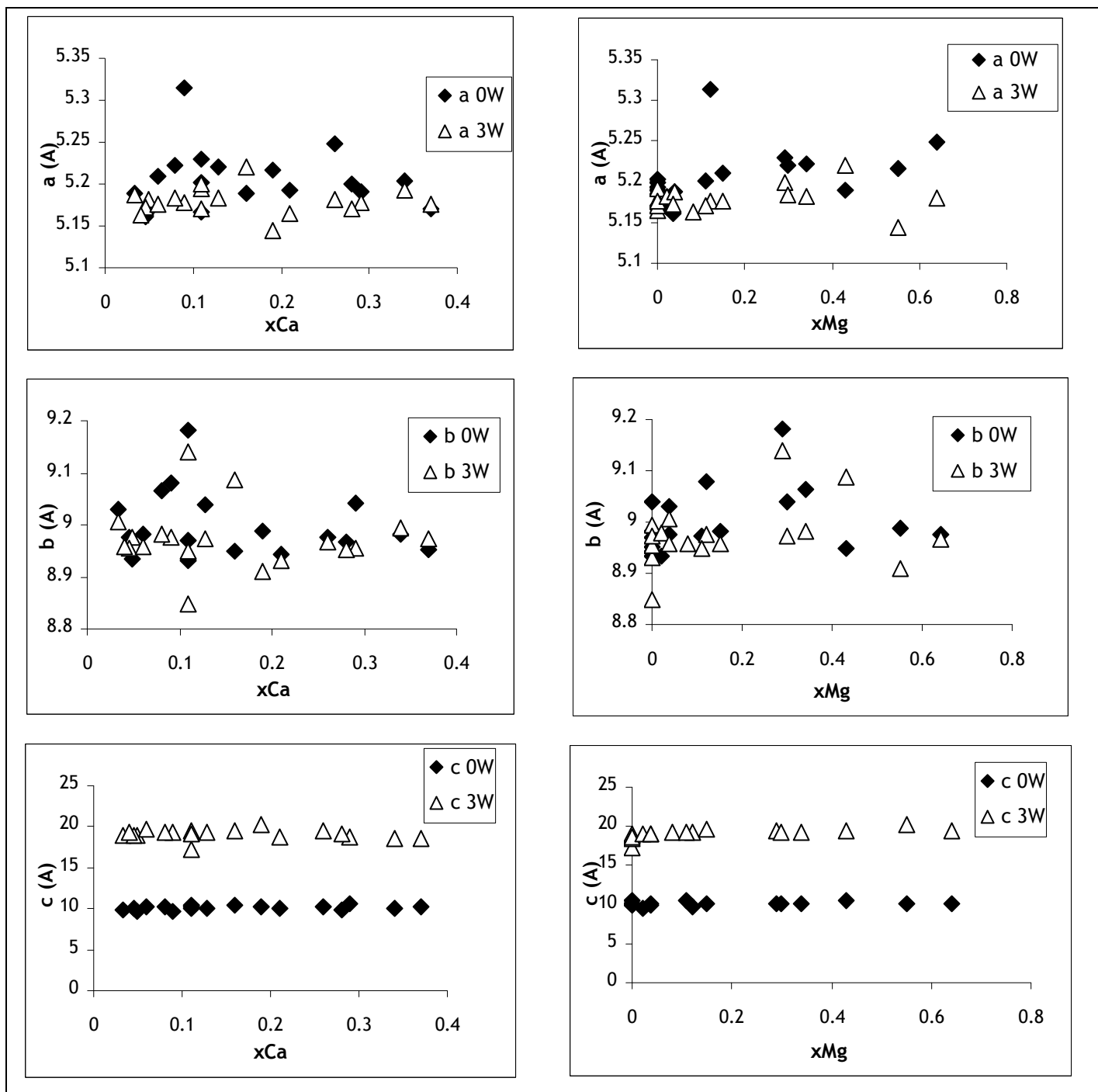


Figure 49 : Variations des paramètres de maille des Ca-smectites

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

1.2. Fiabilité de la détermination des paramètres de maille

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

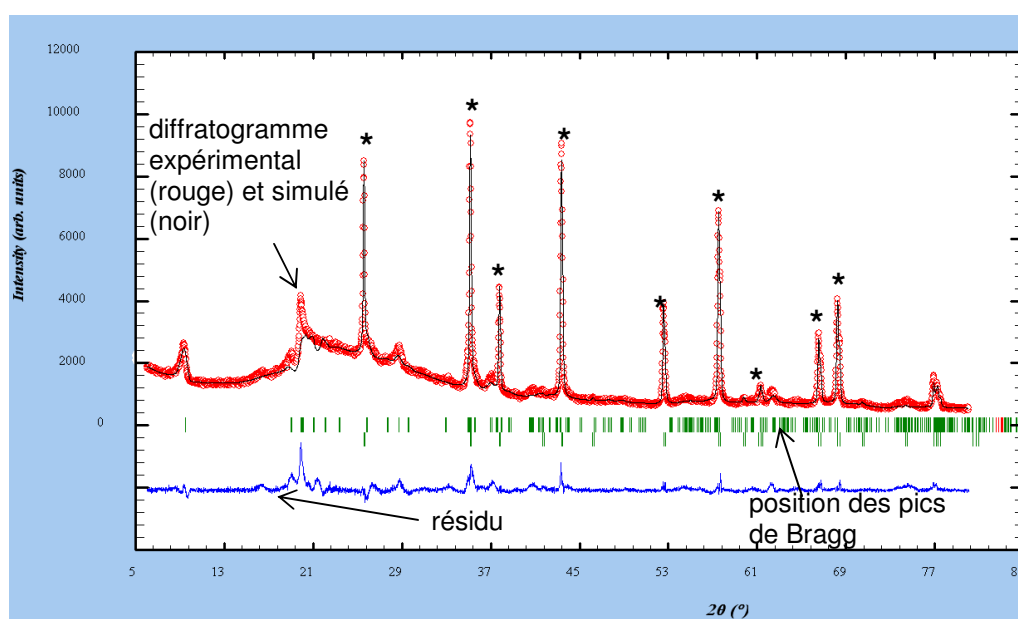


Figure 50 : Diffractogramme de rayons X et analyse Rietveld sur un échantillon de Na-smectite contenant un standard d'alumine (raies indiquées par *)

1.2.1. Les paramètres a , b et β

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

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

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

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

	$a_{\text{moyen}} (\text{Å})$	$b_{\text{moyen}} (\text{Å})$	$\beta_{\text{moyen}} (^\circ)$
Substitution P	5.19	8.97	96.61
Substitution I	5.21	9.01	98.01
Substitution Tk	5.21	9.01	97.12

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

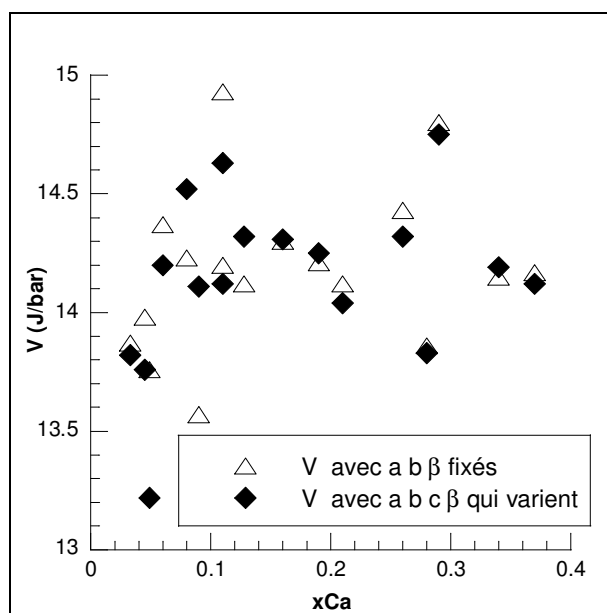


Figure 51 : Comparaison des volumes molaires obtenus en fixant ou non les paramètres a , b et β pour la série Ca-smectites 0W

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

1.2.2. Le paramètre c

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

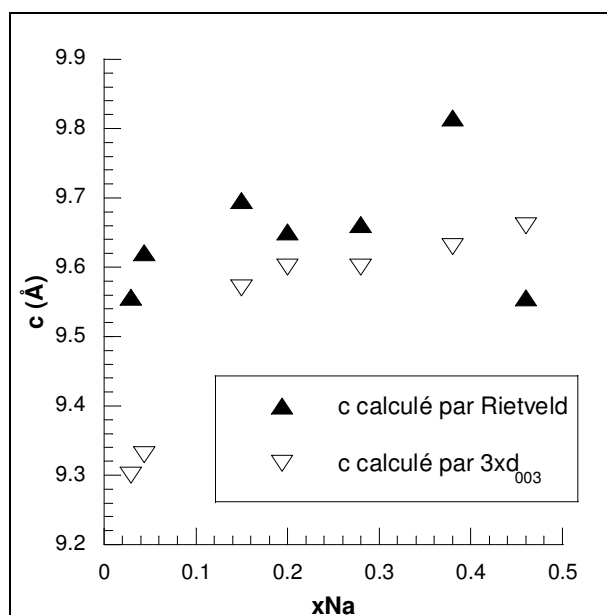


Figure 52 : Calcul du paramètre c par 2 méthodes différentes

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

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

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

II. Étude des variations des volumes molaires

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

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

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

$$\frac{V_{3W} - V_{0W}}{V_{3W}} \quad \text{Eq. 15}$$

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

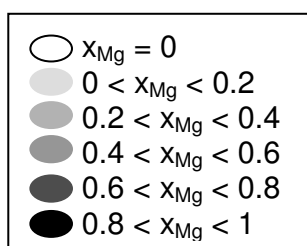


Figure 53 : Rappel de l'échelle de couleurs pour la substitution octaédrique

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

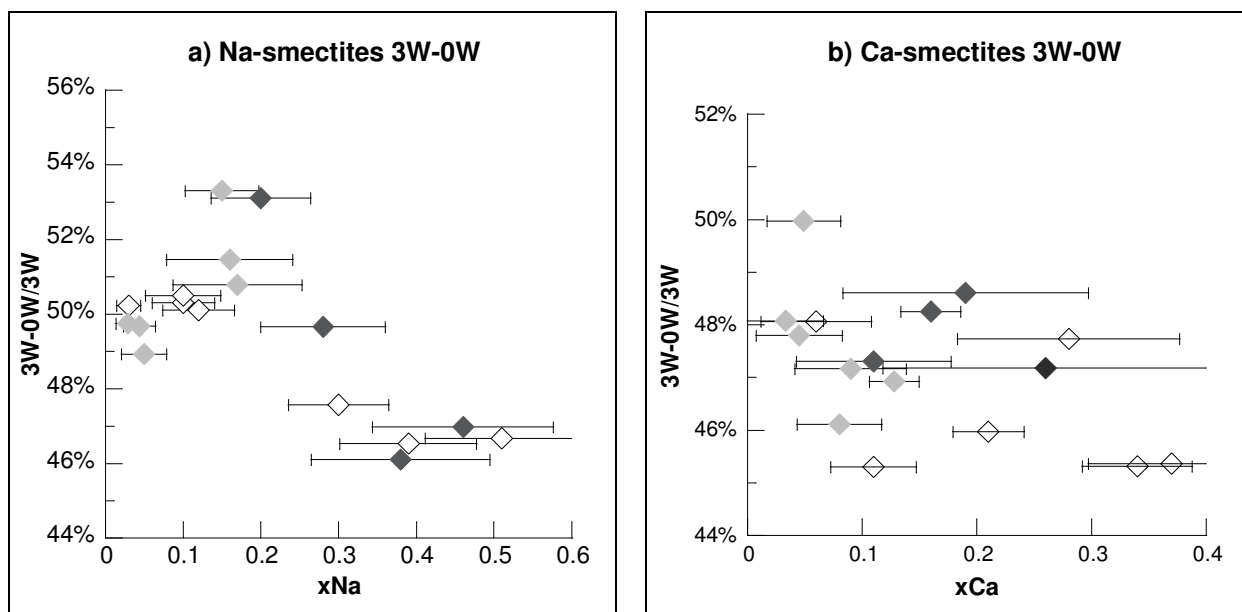


Figure 54 : Influence de l'état d'hydratation (3W-0W) sur le volume molaire des smectites en fonction de la composition chimique a) pour les smectites sodiques ; b) pour les smectites calciques

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

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

$$\frac{V_{2W} - V_{0W}}{V_{2W}} \quad \text{Eq. 16}$$

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

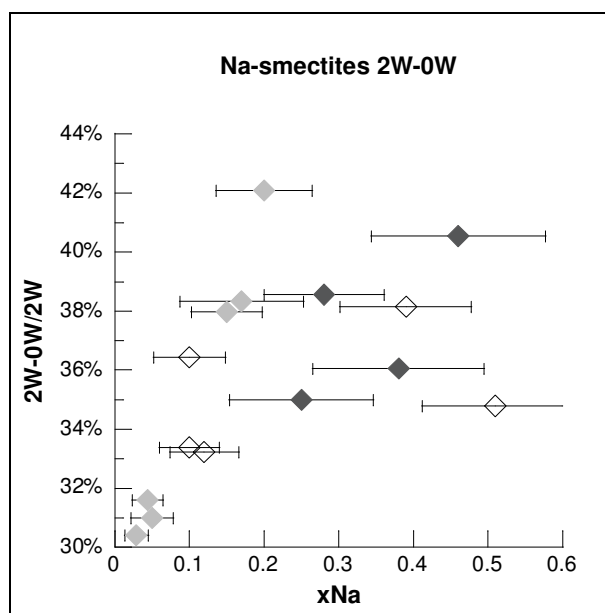


Figure 55 : Influence de l'état d'hydratation (2W-0W) sur le volume molaire des smectites sodiques en fonction de la composition chimique

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

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

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

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

$$\frac{V_{Ca} - V_{Na}}{V_{Ca}} \quad \text{Eq. 17}$$

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

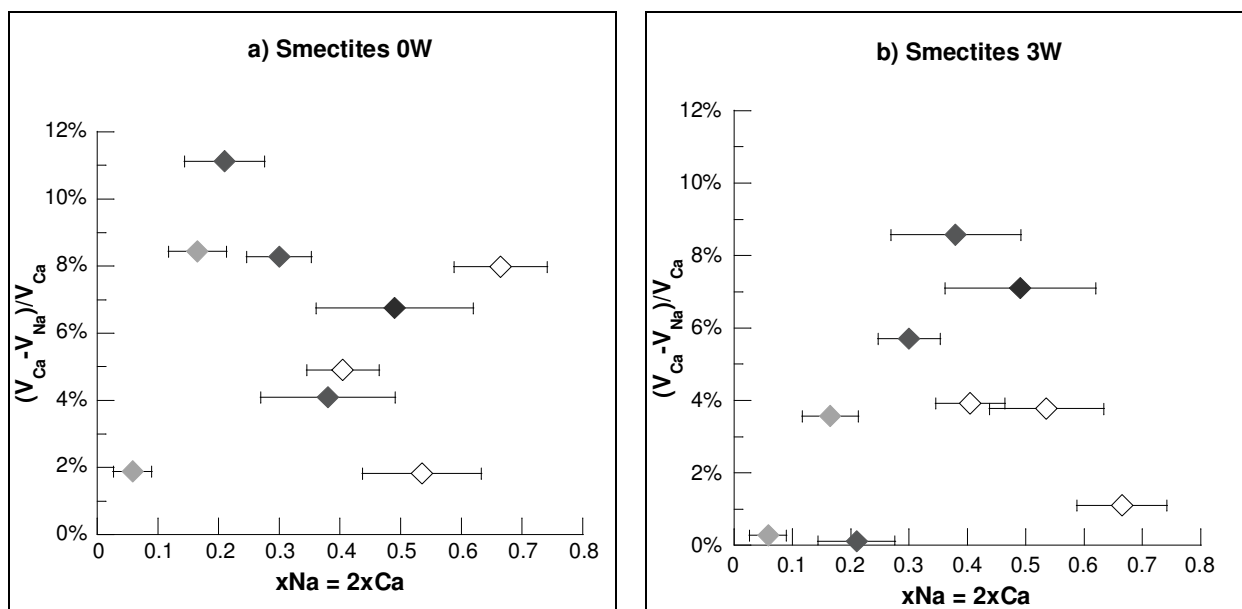


Figure 56 : Influence de la nature du cation interfoliaire sur le volume molaire en fonction du taux de substitution a) pour les smectites 0W ; b) pour les smectites 3W

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

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

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

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

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

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

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

II.3. Comparaisons avec des données de la littérature

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

II.3.1. Les smectites

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

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

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

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

II.3.2. Les illites

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

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

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

Comme la plupart des illites naturelles, elles contiennent du fer. Les échantillons les plus pauvres en fer de ces études ont été répertoriés dans le Tableau 41. Afin de prendre correctement en compte la substitution octaédrique, les volumes calculés par notre modèle

(V_{calc}) ont été calculés avec $x_{\text{Mg}} = \sum_{i=\text{Fe,Mg}} x_i^{\text{octa}} = 2 - x_{\text{Al}}^{\text{octa}}$.

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

		$X_{\text{Fe}^{2+}}$	$X_{\text{Fe}^{3+}}$	$X_{\text{Fe (tot)}}$	X_{Mg}	X_{K}	$V_{\text{littérature}}$ (J/bar)	V_{calc} (J/bar)	ΔV (J/bar)
Gailhanou <i>et al.</i> (2012)	Illite IMt-2	0.084	0.292	0.38	0.241	0.762	13.91	14.33	0.42
	RM30	0	0	0	0.13	0.84	14.09	14.17	0.08
	M422	0	0.01	0.01	0.05	0.83	14.09	14.14	0.05
Drits <i>et al.</i> (2010)	KJMC3	0.11	0.07	0.18	0.32	0.73	14.08	14.39	0.31
	60	0.11	0.17	0.28	0.39	0.78	14.15	14.28	0.13
	Illite IMt-1	0.08	0.25	0.33	0.21	0.76	14.09	14.34	0.25

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

Les échantillons pour lesquels les substitutions ferreuses sont plus importantes montrent des différences de volumes molaires plus fortes ce qui pourrait indiquer que la substitution Al-Fe²⁺ et Si-Fe³⁺ entraînent des variations de volumes molaires différentes des substitutions Al-Mg et Si-Al, étudiées dans cette thèse. La [Figure 57](#) montre l'écart entre les valeurs issues de la littérature et celles calculées à partir de notre modèle ($\Delta V = V_{\text{calc}} - V_{\text{littérature}}$) en fonction de la substitution en fer. On constate que plus la quantité de fer augmente, plus l'écart avec notre modèle est élevé : les volumes issus de la littérature sont d'autant plus faibles. L'influence du fer, bien que non quantifiée au cours de ce travail de thèse, peut être estimée : les illites ferreuses ont des volumes molaires plus faibles que les illites magnésiennes, pour une égale charge de feuillets. Le rayon ionique du fer est inférieur à celui du magnésium. La substitution ferreuse entraînerait un encombrement stérique moindre à la substitution magnésienne en raison des différences de rayons ioniques, les volumes molaires correspondants sont donc inférieurs à ceux des smectites magnésiennes.

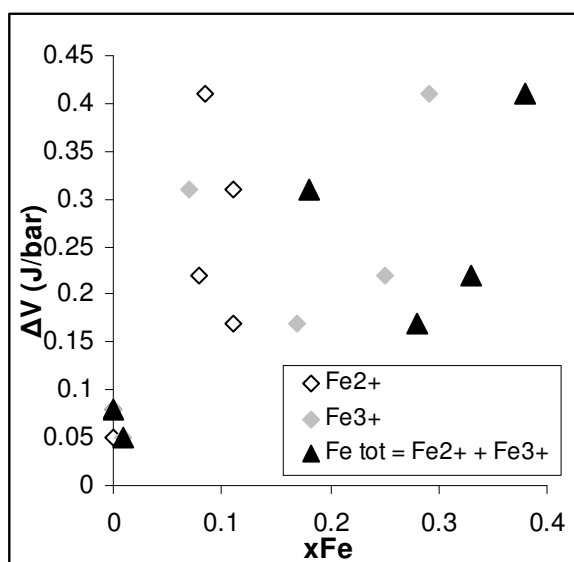


Figure 57 : Influence de la quantité de fer sur l'écart entre les volumes molaires de la littérature et obtenus par notre modèle

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

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

II.3.3. Les paramètres de Margules

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

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

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

⁽¹⁾ Données obtenues par calculs⁽²⁾ Données issues de Parra *et al.* (2002)

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

III. Hydratation hétérogène Ca-SWy2 en présence de CaCl_2

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

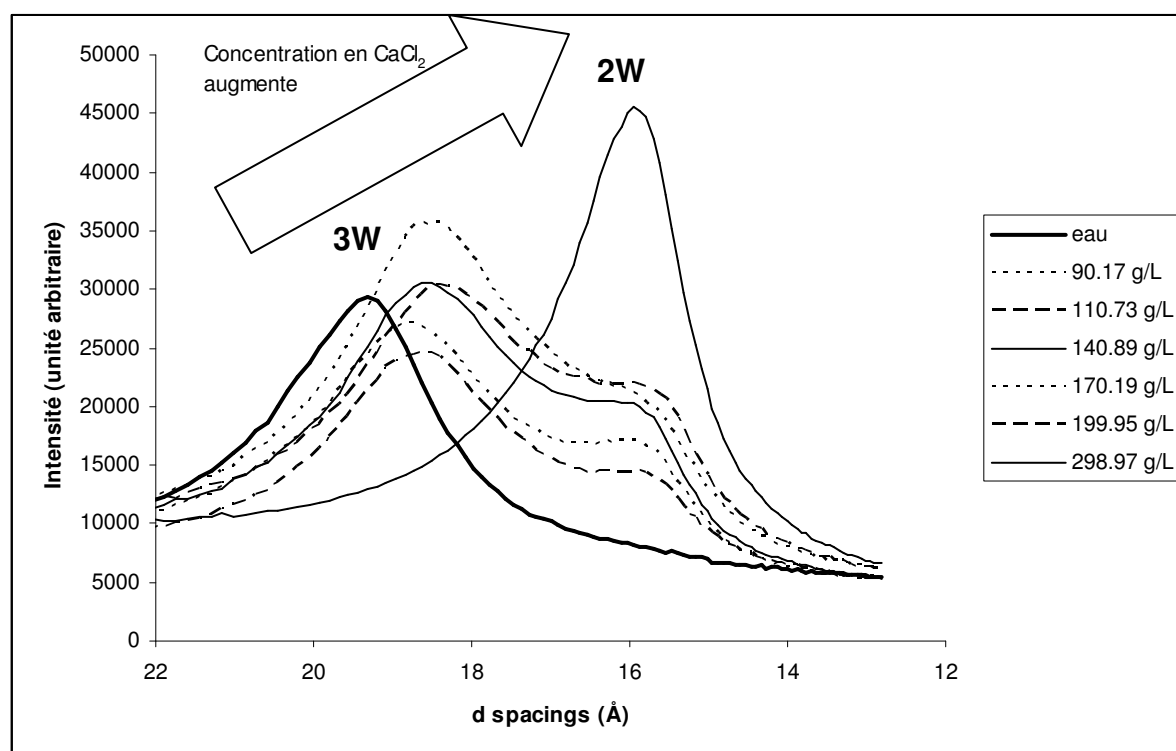


Figure 58 : Diffractogrammes de rayons X de la Ca-SWy2 à différentes salinités, zone de la réflexion (001)

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

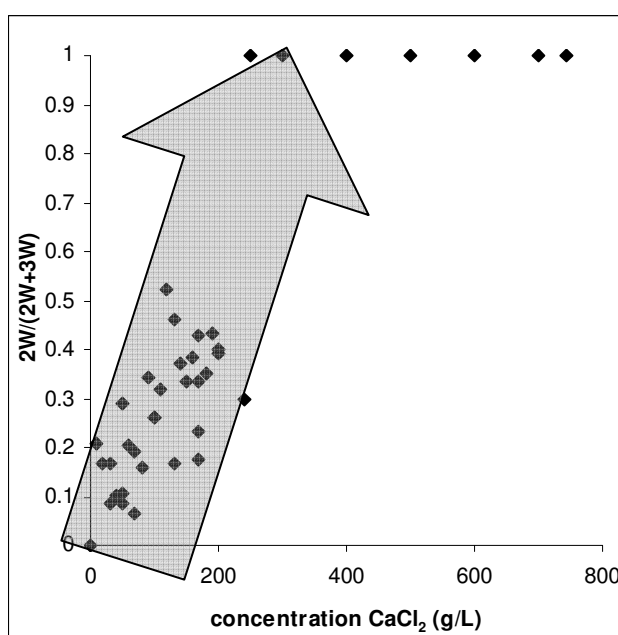


Figure 59 : Intensité relative de la réflexion aux alentours de 15 Å en fonction de la concentration en CaCl_2

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

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

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

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

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

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

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

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

IV. Quantité d'eau interfoliaire

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

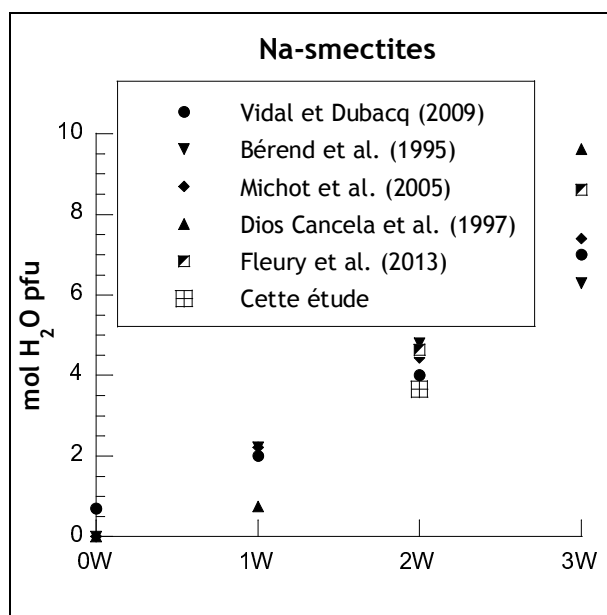


Figure 60 : Quantités d'eau interfoliaire

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

Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

Dans une troisième partie, nous avons étudié l'effet de la déshydratation de la Ca-SWy2 en augmentant la salinité. Nous avons observé la coexistence de deux états d'hydratation dans une large gamme de concentrations en CaCl₂. En effet, les Ca-smectites présentent des hétérogénéités de distribution des cations interfoliaires supérieures aux smectites dont le cation interfoliaire est monovalent. Ces hétérogénéités de charge au sein d'un échantillon favorisent la formation de plusieurs états d'hydratation différents. En effet, la déshydratation des Ca-smectites, une fois initiée, est contrôlée par la diffusion de l'eau dans l'échantillon. Les sites interfoliaires faiblement chargés en Ca²⁺ seront donc moins facilement hydratés, on a donc apparition de deux domaines différents qui se traduit par la coexistence de deux réflexions (001) pour une condition d'hydratation donnée. Une fois cette transition achevée, la distribution des molécules d'eau en site interfoliaire redevient plus homogène et on n'a plus qu'une seule réflexion, correspondant à un état 2W. Ce

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

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