
Rappels sur les phyllosilicates

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

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

I. Structure et compositions chimiques des smectites

I.1. Structure

Le mot "phyllosilicate" contient la racine grecque φύλλον (phyllon) qui signifie feuille. Les phyllosilicates sont donc des silicates dont les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont disposés en feuillets. Ils sont constitués d'une **couche de tétraèdres** (Bailey *et al.* (1971)) silicatés liés entre eux par des sommets ([Figure 1](#)).

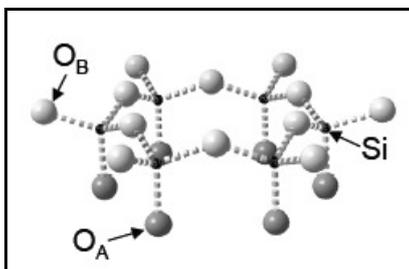


Figure 1 : Agencement des tétraèdres (Ferrage (2004))

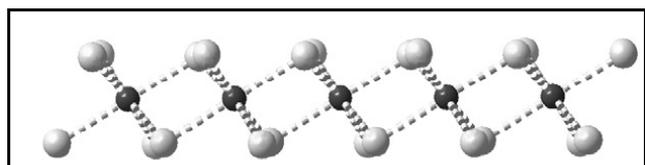
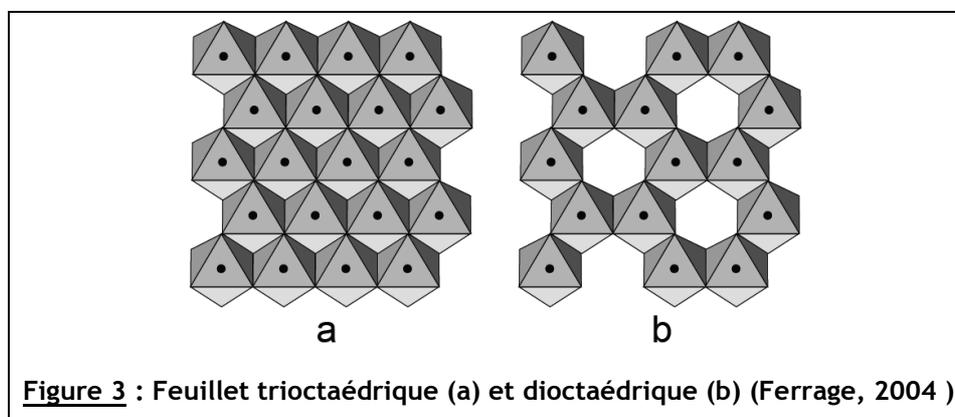


Figure 2 : Agencement des octaèdres (Ferrage (2004))

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

On distingue deux configurations possibles :

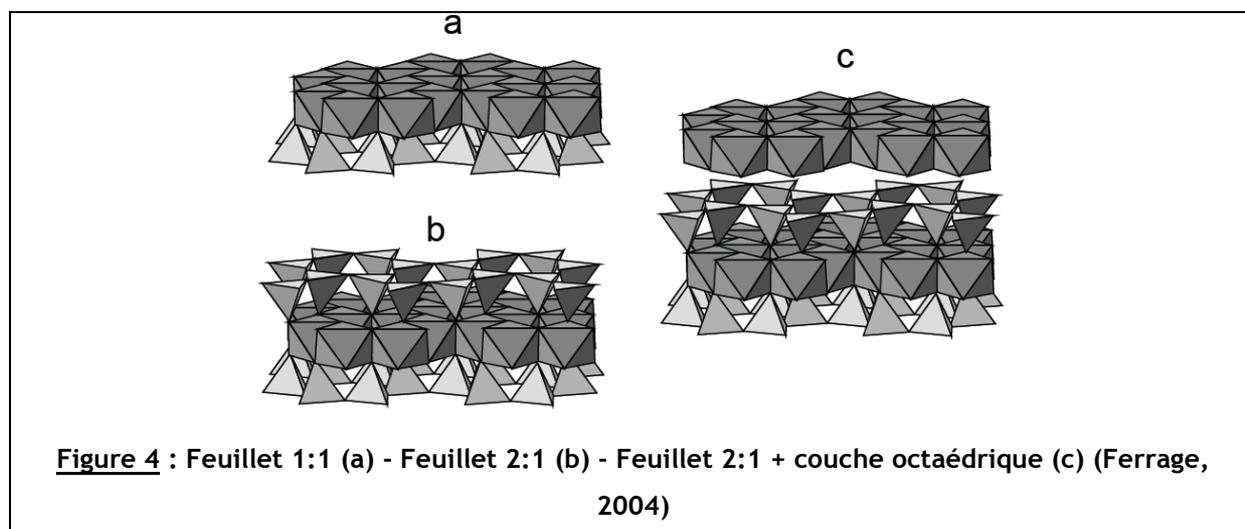
- soit tous les sites octaédriques sont occupés, généralement par des cations divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} ...), on a alors une **couche trioctaédrique** : les cations partagent deux oxygènes avec chacun de leurs six voisins (Figure 3 a).
- soit deux sites octaédriques sur trois sont occupés principalement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



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

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

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



I.2. Compositions chimiques

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

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

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

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

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

On peut écrire les formules structurales suivantes :

- pour les micas dioctaédriques :



- pour les micas trioctaédriques :



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

Tableau 1 : Les différents phyllosilicates 2:1

$X = 0$	$0,3 \leq X \leq 0,6$	$0,6 \leq X \leq 0,9$	$X \approx 0,9$
Talc et pyrophyllite	Smectite	Vermiculite	Illite

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

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

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

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

Localisation de la charge	Smectites dioctaédriques	Smectites trioctaédriques
Octaédrique	Montmorillonite $M^+_x Si_4^+ [(Al, Fe^{3+})_{2-x} Mg_x] O_{10} (OH)_2$	Hectorite $M^+_x Si_4 [Mg_{3-x} Li_x] O_{10} (OH)_2$
		Stevensite $M^+_{2x} Si_4 [Mg_{3-x} \square_x] O_{10} (OH)_2$
Tétraédrique	Beidellite $M^+_x (Si_{4-x} Al_x) Al_2^+ O_{10} (OH)_2$	
	Nontronite $M^+_x [Si_{4-x} (Al, Fe^{3+})_x Fe^{3+}_2] O_{10} (OH)_2$	Saponite $M^+_x (Si_{4-x} Al_x) Mg_3 O_{10} (OH)_2$

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

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

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

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

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

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

II.1.1. Une hydratation par paliers

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

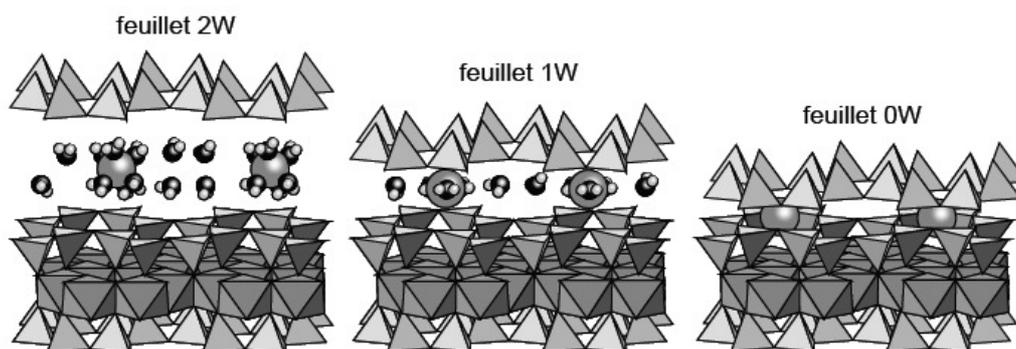


Figure 5 : Présentation des principaux états d'hydratation (d'après Ferrage (2004))

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

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

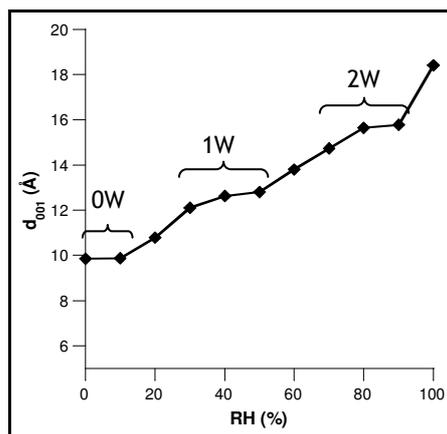


Figure 6 : Distance basale en fonction de l'humidité relative pour une Na-montmorillonite (d'après Sato *et al.* (1992))

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

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

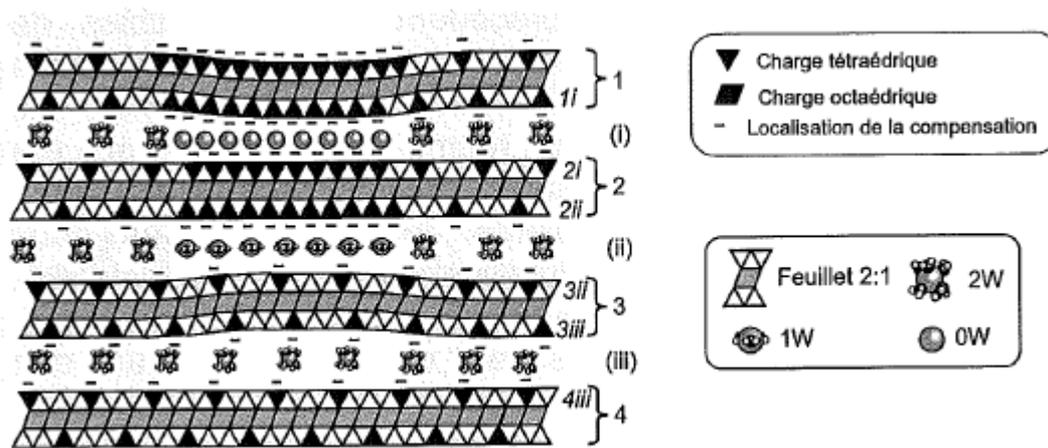


Figure 7 : Exemple d'hétérogénéité structurale pouvant amener à des hétérogénéités d'hydratation (cas d'une smectite à charge tétraédrique), d'après Ferrage 2004

II.1.2. Hystérèse

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

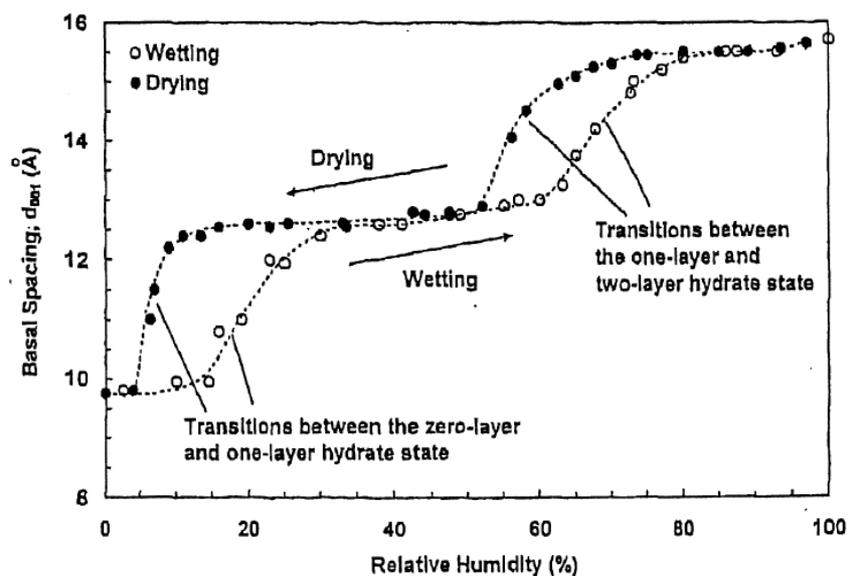


Figure 8 : Isotherme d'adsorption-désorption pour Na-smectite (Likos (2004))

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

II.1.3. Mécanisme de gonflement

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

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

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

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

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

II.2.1. Nature et charge du cation interfoliaire

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

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

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

La nature du cation interfoliaire intervient aussi dans le nombre de couches d'eau acceptées en interfoliaire. En effet, le principal facteur qui gouverne l'état d'hydratation est l'affinité du cation interfoliaire pour l'eau : plus son potentiel ionique, qui est le rapport entre sa valence et son rayon ionique, est élevé, plus le cation s'hydratera facilement (Tableau 4). Certains cations, notamment le potassium, ont un effet inhibiteur sur le gonflement des smectites (Harward et Brindley (1965) ; Mamy et Gaultier (1976)). En effet, même à une humidité relative de 100%, les smectites potassiques présentent une expansion bien plus faible que les autres smectites : on note en particulier que les montmorillonites atteignent deux couches d'eau et les beidellites ne peuvent accueillir plus d'une couche d'eau. A l'inverse, les smectites calciques s'hydratent beaucoup plus facilement du fait du fort potentiel ionique du Ca²⁺.

Tableau 4 : Potentiels ioniques des 3 cations étudiés

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

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

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

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

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

II.2.2. Salinité de l'eau et température

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

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

(Zheng *et al.* (2010))

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

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

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

II.2.3. Pression

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

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

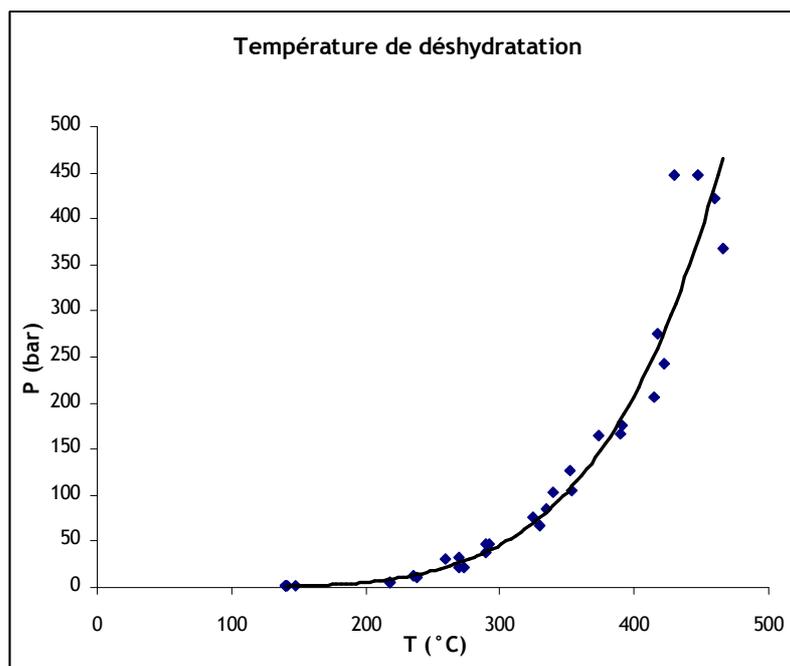


Figure 9 : Températures de déshydratation déterminées par ATD pour différentes pressions pour une Na-montmorillonite (Koster van Groos et Guggenheim (1984))

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

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

On a vu précédemment que la charge des feuillets peut être répartie de deux façons : soit elle est située en sites tétraédriques, où quelques Si⁴⁺ sont substitués par du Al³⁺, c'est le cas des beidellites, soit en site octaédrique, où quelques Al³⁺ sont substitués par du Mg²⁺ par exemple, c'est le cas des montmorillonites (Tableau 2).

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

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

Du point de vue de la composition chimique, les principaux effets sont résumés dans le Tableau 7. De plus, on peut noter que la quantité d'Al³⁺ en site tétraédrique a peu d'effet sur le volume de gonflement, et qu'en revanche le degré d'oxydation du fer joue un rôle : en effet, le Fe²⁺ a un effet constricteur plus fort que le Fe³⁺.

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

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

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

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

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

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

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

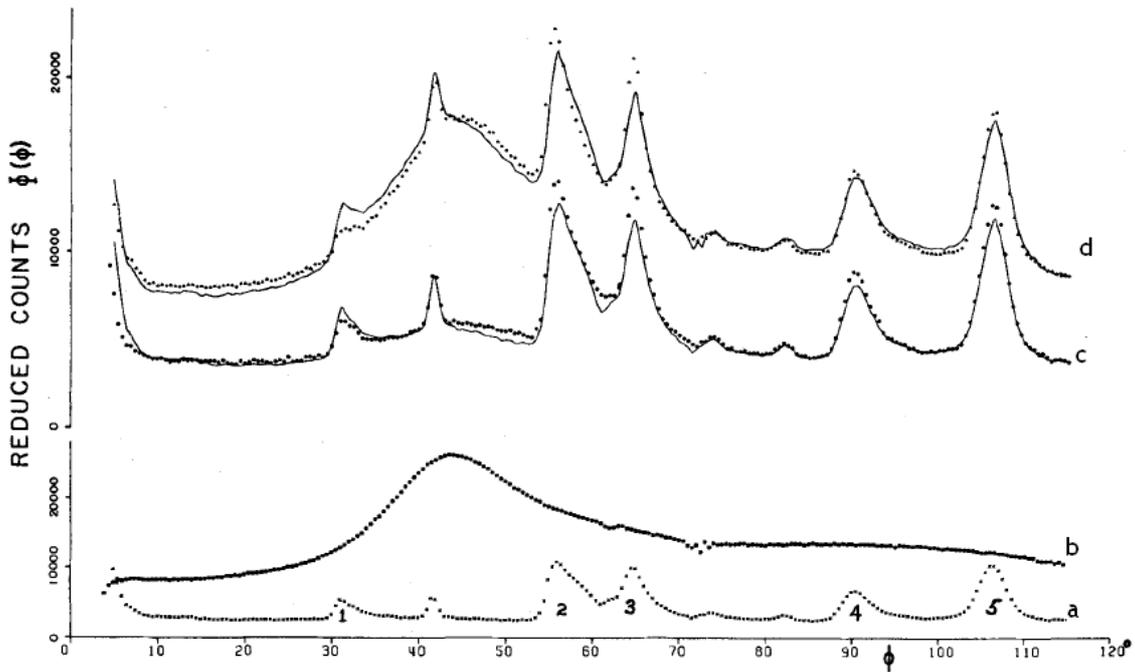


Figure 10 : Diffractogrammes de neutrons : a) smectite sèche, b) eau lourde pure, c) et d) respectivement des smectites hydratées avec 107 mg/g de D₂O et 533 mg/g, d'après Hawkins et Egelstaff (1980)

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

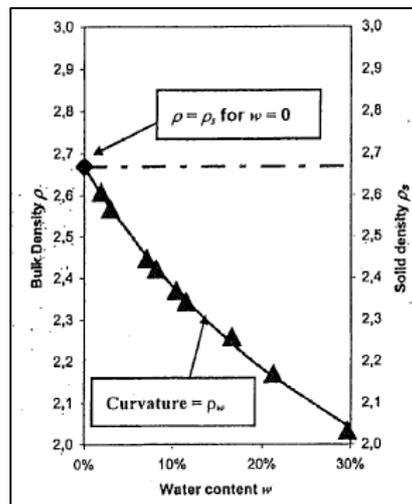


Figure 11 : Courbe de la densité ρ en fonction de la teneur en eau w (Raynal et Jullien (2006))

Grâce à l'équation : $\rho = \frac{1+w}{\frac{w}{\rho_w} + \frac{1}{\rho_s}}$, on peut déduire de cette courbe la valeur

de ρ_w , densité de l'eau, parce qu'elle correspond à la courbure de la courbe. Ils trouvent des valeurs comprises entre 1,14 et 1,18 g/cm³, les valeurs les plus élevées correspondant à des smectites dont le cation interfoliaire est Ca²⁺, et les valeurs les plus faibles pour des smectites dont le cation est Na⁺. Ils notent de plus que la nature de la smectite (beidellite ou montmorillonite) n'a pas d'influence significative sur la valeur de la densité de l'eau. L'augmentation de la densité de l'eau par rapport à l'eau libre a pour conséquence que la porosité pourra contenir moins d'eau : pour atteindre l'état saturé il faudra amener plus d'eau liquide à l'échantillon. Cette augmentation de densité de l'eau a été étudiée pour 7% < RH < 97%, au delà de cette valeur, l'eau a une densité de 1 g/cm³.

Conclusion

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

CHAPITRE 2 :
Méthodologie / Matériels
et méthodes

