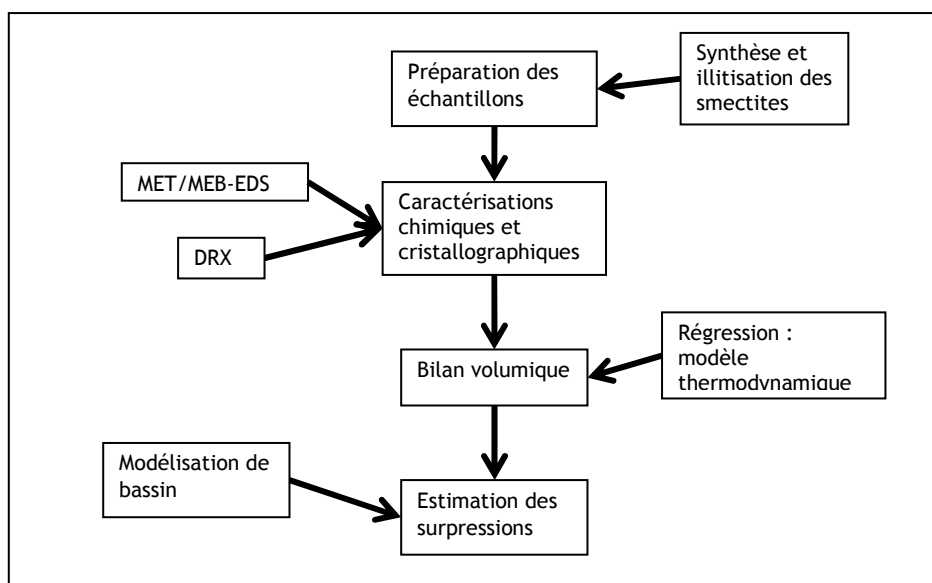


# Méthodologie Matériels et méthodes

Le but de ce travail est d'estimer les surpressions générées par la déshydratation des smectites lors de l'enfouissement et de déterminer si ces valeurs sont significatives par rapport aux mesures effectuées sur le terrain ou calculées. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons choisi d'opérer en plusieurs étapes :

- tout d'abord, acquérir des données de volumes molaires de smectites et d'illites en fonction de la composition chimique et de l'hydratation. Pour cela, il convient donc d'avoir des échantillons parfaitement contraints en termes de composition chimique et de pureté : nous avons fait le choix de travailler sur des échantillons synthétiques, pour lesquels nous avons analysé d'une part la composition chimique et d'autre part les paramètres cristallographiques pour en déduire le volume molaire,
- ensuite, calculer les paramètres thermodynamiques des solutions solides au sein d'une gamme de compositions chimiques représentative des argiles que l'on peut rencontrer dans la nature,
- enfin, ces paramètres permettent de calculer les quantités d'eau relâchées pour différentes conditions et d'estimer les surpressions générées. Cette partie sera détaillée ultérieurement.

En résumé, la [Figure 12](#) décrit la méthodologie globale que nous avons suivie lors de cette étude. Chaque étape sera détaillée dans la suite de ce manuscrit.



**Figure 12** : Méthodologie suivie au cours de la thèse

# I. Synthèses

## I.1. Gamme de compositions chimiques

En vue de balayer une large gamme de compositions chimiques et de contrôler la pureté, nous avons décidé de travailler sur des smectites synthétiques. La gamme choisie est comprise entre les 3 pôles purs suivants :

- La pyrophyllite  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- La paragonite  $[\text{Si}_3\text{Al}]\text{Al}_2\text{NaO}_{10}(\text{OH})_2$
- La céladonite  $\text{Si}_4[\text{AlMg}]\text{NaO}_{10}(\text{OH})_2$

Les échantillons sont des solutions solides situées sur les segments binaires entre les trois pôles, par le biais des trois substitutions cationiques définies précédemment :

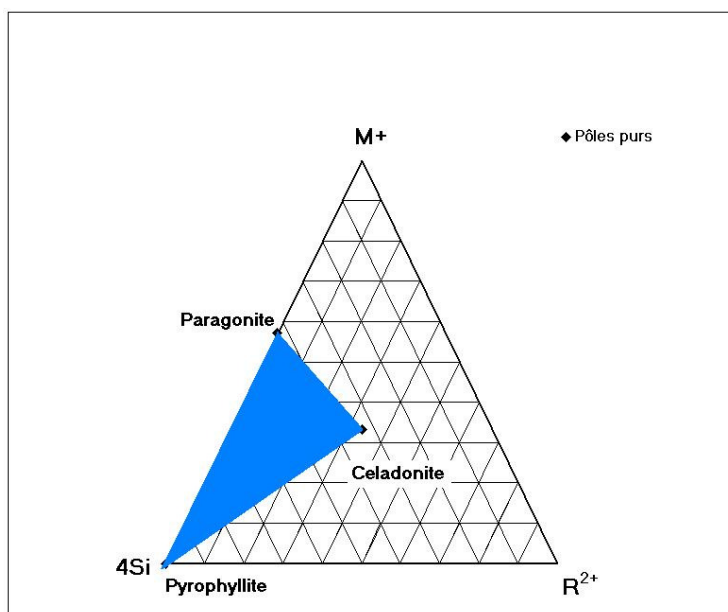
- Pyrophyllitique : entre la pyrophyllite et la paragonite
- Illitique : entre la pyrophyllite et la céladonite
- Tschermak : entre la paragonite et la céladonite

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des échantillons de smectites dioctaédriques sodiques et calciques et à des illites potassiques, non ferreuses. La formule structurale générale de ces échantillons est donc :

$$\frac{M^{\alpha+}}{\alpha} [\text{Si}_{4-x+y}\text{Al}_{x-y}][\text{Al}_{2-y+z}\text{Mg}_{y-z}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$$
 avec :  $M = \text{Na}^+, \text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\alpha = 1$  pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  et 2 pour  $\text{Ca}^{2+}$ .

La [Figure 13](#) représente la position de la gamme considérée au sein d'un diagramme ternaire dont les pôles sont :

- $M^+$  : qui représente la contribution des cations interfoliaires ( $\text{Na}^+, \text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ), avec  $M^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+}$
- $4\text{Si}$  : qui représente la contribution des  $\text{Si}^{4+}$  situés en site tétraédrique, avec  $4\text{Si} = \frac{\text{Si}^{4+}}{4}$
- $\text{R}^{2+}$  : qui représente la contribution des cations divalents (dans notre cas  $\text{Mg}^{2+}$ ) en site octaédrique, avec  $\text{R}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ .



**Figure 13** : Gamme de compositions chimiques des smectites étudiées

## I.2. État de l'art des synthèses de smectites

Les smectites sont des matériaux qui peuvent être synthétisés par différentes méthodes : en conditions hydrothermales, à basses température et pression, par transformation de matériaux préexistants et à très hautes température et pression. La technique prédominante pour les synthétiser est la voie hydrothermale. En effet, c'est celle qui permet d'obtenir les produits les mieux cristallisés et les plus purs possibles, c'est donc la plus étudiée. C'est pourquoi nous nous intéresserons en particulier à cette voie, privilégiée dans le domaine industriel.

### I.2.1. Synthèses hydrothermales

Cette synthèse s'effectue en deux étapes : on place un solide de départ, classiquement un gel formé à partir de nitrates (Hamilton et Henderson (1968)) ou à partir de chlorures (Decarreau (1980)), dans des autoclaves à pression et température données.

#### I.2.1.1. Produits de départ

Hamilton et Henderson (1968) ont mis au point une technique permettant de synthétiser des gels silicatés par voie sol-gel, servant de précurseurs aux synthèses de smectites par exemple. C'est une méthode par coprécipitation qui réside en la capacité d'un

des constituants à former un gel (dans le cas le plus courant, le TEOS, tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , qui sert aussi de source de silicium) afin d'emprisonner les autres cations dans la structure du gel. Ce gel doit être synthétisé de manière stœchiométrique car on considère que la composition chimique finale du gel sera celle de la smectite voulue. Sa composition dépend uniquement de la précision de la pesée et de la pureté des composés chimiques utilisés. Le gel obtenu est très réactif et permet donc d'obtenir facilement un édifice cristallin. Le protocole est le suivant : tout d'abord on dissout dans de l'acide nitrique toutes les poudres (sources des cations autres que  $\text{Si}^{4+}$ ), on ajoute ensuite l'éthanol qui servira à diluer le TEOS ainsi que le TEOS puis on fait précipiter en milieu basique avec de l'ammoniaque par hydrolyse condensation. Afin d'éliminer le  $\text{NO}_2$ , on chauffe au bec bunsen puis on passe au four pendant une nuit à  $1000^\circ\text{C}$ .

Certains auteurs (Luth et Ingamells (1965) ; Yanagisawa *et al.* (1995)) ont utilisé une autre source de silice : à la place du TEOS, ils ont employé une solution de silice colloïdale. Cette différence peut entraîner des variations dans la structure du gel ainsi que dans le mécanisme de cristallisation et dans la morphologie finale de la smectite. Le gel obtenu ainsi est très réactif et l'étape de broyage semble être très importante pour finaliser la cristallisation. En effet, le gel issu de cette source de silice, forme facilement des agrégats qui gênent la cristallisation.

Le type de gel le plus couramment utilisé est celui formé par voie sol-gel (Hamilton et Henderson (1968)). En effet, il permet d'obtenir un produit de départ qui ne contient ni chlore ni nitrates.

### 1.2.1.2. Conditions hydrothermales

Une fois le produit de départ obtenu, il s'agit de le faire cristalliser dans des autoclaves, afin d'obtenir le matériau recherché.

La principale difficulté de cette voie est d'identifier avec précision les paramètres temps, température, pression ainsi que la nature de solution aqueuse mise en présence du gel. De nombreuses études (résumées par Kloprogge *et al.* (1999) et Zhang *et al.* (2010)) ont été effectuées sur le champ de stabilité des smectites. Il se situe entre  $270$  et  $470^\circ\text{C}$  et  $0$  et  $300$  MPa. Malheureusement, d'autres phases (kaolinite, paragonite, quartz...) peuvent se former dans ces gammes de températures et de pressions et donc empêcher le contrôle de la composition chimique.

Les conditions de synthèse optimales observées par les différents auteurs sont résumées dans le Tableau 8.

**Tableau 8** : Résumé des conditions de synthèse optimales

<b>Auteurs</b>	<b>Conditions</b>	<b>Produits</b>
Suquet <i>et al.</i> (1977) <sup>1</sup>	450 °C, 150 MPa, 15 jours, 55% d'eau	saponite
Torii et Iwasaki (1986) ; Torii et Iwasaki (1987) <sup>2</sup>	150-250 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , 1 jour	smectites trioctaédriques
Kloprogge <i>et al.</i> (1990a) <sup>1</sup>	350 °C, 100 MPa, 5 jours, pH 10 (NaOH 50%)	Na-beidellite, quartz, mulite, cristobalite
Kloprogge <i>et al.</i> (1990b) <sup>1</sup>	350-400 °C, 20-100 MPa, 7 jours	Na-beidellite, paragonite
Nakazawa <i>et al.</i> (1991)	250-475 °C, 100 MPa	Montmorillonite, beidellite, cristobalite, quartz, produits amorphes
Yamada <i>et al.</i> (1991) <sup>1</sup>	350-400 °C, 100 MPa, 8 jours, 50%eau	montmorillonite, beidellite, saponite, kaolinite, paragonite, produits amorphes
Grauby (1993) <sup>1</sup>	200-250 °C, 1,6-3,8 MPa, 15-60 jours, pH9-10 (solution tampon)	beidellite et saponite
Kloprogge <i>et al.</i> (1993b)	20-500 MPa, 375-475 °C, 10 jours	Na-beidellite, kaolinite, quartz, paragonite
Kloprogge <i>et al.</i> (1993a) ; Kloprogge <i>et al.</i> (1994a) ; Kloprogge <i>et al.</i> (1994b)	125-280 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , 72h	Mg-saponite, NH <sub>4</sub> -saponite
Yanagisawa <i>et al.</i> (1995) <sup>2</sup>	350-450 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , quelques jours en présence d'eau	Kaolinite, Na-beidellite
Kloprogge et Vogels (1995) <sup>1</sup>	250-350 °C, 100 MPa, 7 jours	NH <sub>4</sub> -beidellite, H <sup>+</sup> -beidellite, produits amorphes
Yanagisawa <i>et al.</i> (1996) <sup>1</sup>	250-350 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , 3 jours, solution NaOH	Na-beidellite
Vogels <i>et al.</i> (1997)	200 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , 16h	NH <sub>4</sub> -saponite
Nagase <i>et al.</i> (1999) <sup>1</sup>	100-200 °C, 24h	Fe-montmorillonite
Reinholdt <i>et al.</i> (2001) <sup>1</sup>	220 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , pH 5,5	Montmorillonite, kaolinite, silice amorphe

Jaber <i>et al.</i> (2005) <sup>1</sup>	Température ambiante, 24h	Talc, saponite, pyrophyllite, beidellite, montmorillonite
Higashi <i>et al.</i> (2007)	175 °C, 72h	Mn-saponite, Mn-hectorite, Mn-stevensite
Jaber et Miehé-Brendlé (2008) <sup>1</sup>	220-300 °C, 100 MPa, 7-15 jours, pH basique	Li-hectorite/beidellite/montmorillonite/saponite
Lantenois <i>et al.</i> (2008a) <sup>1</sup>	320 °C, 120 MPa, 15 jours, 50%eau	Na-montmorillonite
Lantenois <i>et al.</i> (2008b) <sup>1</sup>	350 °C, 25 MPa, 15 jours	beidellite, kaolinite, paragonite
Le Forestier <i>et al.</i> (2010) <sup>1</sup>	350 °C, 120 MPa, 28 jours	Montmorillonite
Vicente <i>et al.</i> (2010)	220 °C, pH7, radiation aux microondes pendant 6h	saponite

<sup>1</sup> Synthèses à partir de gels issus de la voie sol-gel ; <sup>2</sup> Synthèses à partir de gels issus de la solution colloïdale.

On observe dans certains cas, en fin de synthèse, la présence de gel résiduel amorphe. Pour l'éliminer, les auteurs (Kloprogge (1998) ; Vigier *et al.* (2008) ; Lantenois *et al.* (2008a)) préconisent une sélection granulométrique du produit en excluant les fractions supérieures à 2 µm.

### I.2.1.3. Influence des paramètres de synthèse

Harder (1972) ; De Kimpe (1976) ; Kloprogge *et al.* (1990a) ; Yamada *et al.* (1991) ; Grauby (1993) ; Kloprogge *et al.* (1993b) ; Kloprogge (1998) ; Jaber et Miehé-Brendlé (2008) s'accordent à dire que le degré de cristallinité et la pureté du produit final dépendent principalement du pH de la solution introduite lors du passage à l'autoclave, de la température et du temps. Il semblerait qu'introduire une solution basique, typiquement de l'ordre de pH 9 à 11, permettrait d'améliorer la cristallinité et la pureté de la smectite, notamment en ce qui concerne les beidellites. Généralement la solution basique introduite est une solution diluée de NaOH, elle sert également à maintenir la teneur en ions Na<sup>+</sup> dans la smectite, afin qu'ils ne partent pas en solution. Pour ce qui est de l'influence de la température, elle sert principalement à accélérer la réaction, tant que l'on reste dans le domaine de stabilité des smectites, soit entre 270 et 450 °C environ. En effet, au-delà et en-deçà de ces températures, il y a formation d'autres phases, comme nous l'avons vu précédemment. La température de cristallisation influe aussi sur le caractère di ou

trioctaédrique de la smectite : les smectites dioctaédriques requièrent des températures plus élevées que les smectites trioctaédriques. Il a également été observé que plus la durée de la synthèse est grande plus le produit final est cristallisé : la quantité de gel résiduel est diminuée. Ces paramètres permettent de contrôler le caractère cis- ou trans-vacant des smectites (Lantenois *et al.* (2008b)) : une température et une pression plus élevées étant recommandées pour former des smectites trans-vacantes.

La présence de magnésium dans le gel favorise la formation de smectites, notamment à basse température (Harder (1972) ; Grauby (1993)) : des beidellites ont pu être synthétisées en l'absence de tampon grâce à l'utilisation de magnésium. La cristallisation de smectites alumineuses naturelles semble nécessiter la présence d'autres cations octaédriques. En effet, dans la nature, il n'existe pas de smectites purement alumineuses : les plus pures connues renferment une petite quantité de magnésium et de fer.

Le remplacement de l'anion  $\text{OH}^-$  par l'anion  $\text{F}^-$ , qui a la même taille et la même charge que le groupement hydroxyle, favorise la solubilisation du gel facilitant ainsi la synthèse de montmorillonites presque pures (Reinholdt *et al.* (2005) ; Jaber et Miehé-Brendlé (2008)).

#### 1.2.1.4. Avantages et inconvénients

La synthèse en conditions hydrothermales permet d'obtenir assez rapidement, au maximum en un mois, des phases relativement pures et de composition chimique contrôlée. Cette voie permet également de synthétiser tous types de smectites, que ce soit des dioctaédriques ou des trioctaédriques.

La difficulté majeure de cette méthode de synthèse est de déterminer les bonnes conditions de température et de pression correspondant au type de minéral que l'on souhaite synthétiser.

### *1.2.2. Autres types de synthèses*

#### 1.2.2.1. Synthèses à basses température et pression

Il existe des méthodes de synthèse des smectites en conditions de faibles température et pression. Les deux principaux mécanismes sont :

1) La synthèse à partir de solutions diluées (Harder (1972) ; Harder (1974) ; Harder (1976)). Il s'agit de synthétiser des smectites trioctaédriques ferreuses à température ambiante voire plus faible. Le mécanisme est la chimisorption de la silice par des hydroxydes

de fer et d'aluminium, en utilisant une solution diluée de silice comme source de Si. Pour parvenir à synthétiser ce type de smectites, il faut contrôler le degré d'oxydation du fer, et donc travailler en conditions réductrices. Il s'avère que la présence de cations divalents ( $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) est nécessaire à la formation de ces smectites : la synthèse de smectites purement alumineuses ou contenant uniquement du  $Fe^{3+}$  par cette voie est donc exclue. En effet,  $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$  précipitent et forment très rapidement, respectivement, de la goethite  $FeOOH$  et de la boehmite  $AlOOH$ .

2) L'évolution de gels silicométalliques (Decarreau (1980) ; Decarreau (1981) ; Decarreau et Bonnin (1986) ; Decarreau *et al.* (1987)). Il s'agit de former un gel précurseur à la synthèse de smectites à partir de coprécipités silicomagnésiens en milieu chlorures ou sulfates. La réaction de précipitation totale est, en milieu chlorure :  $4SiO_2Na_2O + 3MgCl_2 + 2HCl \rightarrow Si_4Mg_3O_{11}(nH_2O) + 8NaCl + H_2O$ . On dissout le silicate de sodium dans du chlorure (ou du sulfate) de magnésium et en présence d'acide chlorhydrique (ou sulfurique). En faisant varier les volumes introduits, on peut arriver à différents produits avec des rapports Si/Mg variables. Ce gel est ensuite soumis à des températures de l'ordre de 3 à 90°C et à la pression de l'eau pour donner des smectites. Grâce à cette voie, on obtient aisément des smectites trioctaédriques mais difficilement des smectites dioctaédriques.

Dans des conditions de faibles température et pression, on peut donc synthétiser de deux manières différentes des smectites trioctaédriques. Mais ces conditions semblent peu appropriées à la synthèse de smectites dioctaédriques, a fortiori à des smectites purement alumineuses ou ferreuses.

Récemment, certains auteurs (Yao *et al.* (2005) ; Vicente *et al.* (2010)) se sont intéressés à l'utilisation de microondes pour accélérer ou remplacer le vieillissement hydrothermal et permettre la synthèse à plus faibles température et pression. Les échantillons obtenus par cette voie semblent présenter une CEC supérieure à celle des échantillons préparés par la voie hydrothermale classique.

#### 1.2.2.2. Synthèses à très hautes température et pression

Certains auteurs (Yamada *et al.* (1994a) ; Yamada *et al.* (1994b)) ont synthétisé des smectites à hautes température et pression (> 700°C et >1 GPa. Avec le même matériau de départ que pour la synthèse hydrothermale (Yamada *et al.* (1991)), ils ont obtenu des smectites en appliquant des températures comprises entre 700 et 1600°C et des pressions



comprises entre 1 et 5,5 GPa, pendant 1 à 150 min. Les matériaux obtenus n'étaient pas purs et contenaient des phases parasites comme de la coesite ou de la jadéite, ainsi que du gel résiduel. Ils ont noté que plus on augmente la température de synthèse, plus la quantité de smectite obtenue était élevée.

Ils ont également pu prouver que, comme pour les synthèses en conditions hydrothermales, il était très difficile d'obtenir des smectites en l'absence de magnésium dans le composé de départ. En effet, le mécanisme de formation semble commencer par la formation de feuillets brucitiques auxquels s'accrochent les feuillets silicatés.

Les synthèses de smectites à hautes température et pression sont assez peu pratiquées en raison de la faible pureté des produits obtenus et de la complexité à mettre en œuvre le dispositif, en comparaison des synthèses en conditions hydrothermales.

### 1.2.2.3. Synthèses par transformation de matériaux synthétiques ou naturels

Il s'agit de former des phyllosilicates par altération de matériaux préexistants, reproduisant la néoformation d'argiles dans la nature. Il s'avère que quel que soit le matériau de départ (résumé par Grauby (1993)), cette méthode ne permet d'obtenir que des smectites trioctaédriques. Les trois principaux inconvénients sont : tout d'abord, le manque d'homogénéité du matériau de départ, ensuite la difficulté à contrôler la composition chimique du phyllosilicate final, et enfin, la médiocre cristallinité du produit obtenu.

## **1.3. Choix de la méthode et description du protocole**

Pour réaliser nos échantillons sodiques de la façon la plus efficace possible, c'est-à-dire une méthode systématique, rapide et peu coûteuse, nous avons choisi la méthode hydrothermale, qui nous permet de plus de compter sur une littérature abondante. La technique est relativement simple : il s'agit de synthétiser un gel de même composition cationique que la smectite que l'on veut obtenir à la fin. Ce gel est ensuite placé en conditions hydrothermales afin de cristalliser.

### ***1.3.1 Synthèse du gel***

Le constituant qui permet la gélification du système est le TEOS (tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), Rectapur VWR, il sert également de source de silicium. En effet, pour une smectite de composition donnée, chaque élément sera introduit dans le système de manière

stœchiométrique par voie humide. Pour les autres éléments (magnésium, sodium, aluminium), nous avons utilisé des carbonates, oxydes ou nitrates. Ces espèces doivent être les plus pures et les plus anhydres possibles, afin d'obtenir une grande précision sur la pesée et donc sur la quantité introduite.

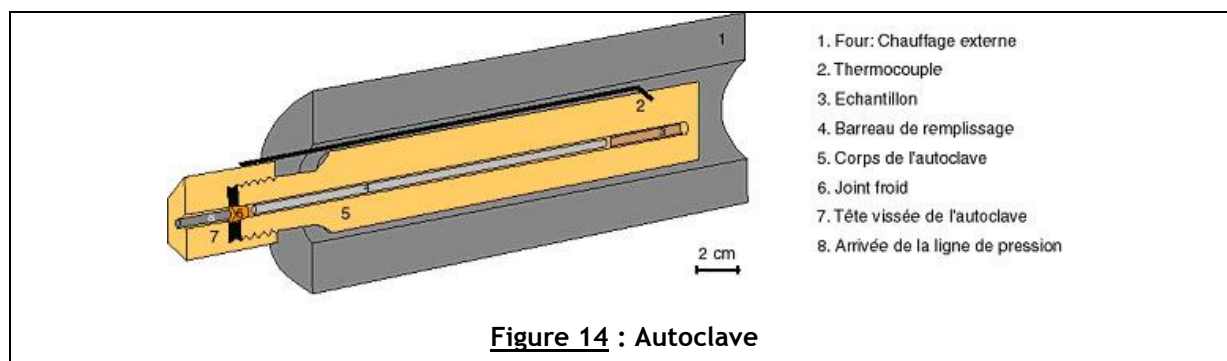
Cette synthèse s'effectue en six étapes :

1. Tout d'abord, les oxydes, carbonates et nitrates sont dissous dans de l'acide nitrique fumant (AnalaR Normapur 69% VWR) afin de transformer tous ces composés en nitrates.
2. Ensuite, on ajoute de l'éthanol absolu (AnalaR Normapur VWR), qui permettra de diluer le TEOS et d'éviter des phénomènes de polycondensation.
3. On introduit le TEOS.
4. On fait précipiter le TEOS en milieu basique avec de l'ammoniac (25% Ensure Merckx). On a alors les étapes classiques d'hydrolyse :  $\text{Si(OEt)}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + 4\text{EtOH}$  puis de condensation :  $\text{Si(OH)}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5. Afin d'éliminer le  $\text{NO}_2$ , on chauffe au bec Bunsen.
6. Enfin, on place au four pendant une nuit pour finir d'éliminer l'eau.

A l'issue de cette étape, on obtient un gel de silice dans lequel sont emprisonnés les autres éléments. La composition chimique de ce gel correspond aux quantités introduites au départ et donc à la smectite que l'on souhaite obtenir.

### 1.3.2. Cristallisation

Après avoir synthétisé ce gel, il reste à le faire cristalliser. Pour cela, on procède à un traitement en conditions hydrothermales, dans un autoclave ([Figure 14](#)).



Tout d'abord, le gel obtenu est broyé et placé dans des tubes en or de 5 mm de diamètre, inertes chimiquement donc non susceptibles d'introduire des impuretés dans le

milieu, et ductiles donc capables de transmettre la pression exercée sur lui au mélange réactionnel. Ces tubes sont ensuite soudés par ultrasons et placés dans l'autoclave. On peut placer jusqu'à deux tubes par autoclave. La pression est générée par injection d'eau dans l'autoclave et les pressions dans les autoclaves sont mesurées par mesure directe.

Nous avons dû identifier les paramètres temps, température, pression, nature du fluide présent et rapport solide/solution. Pour cela nous avons mené plusieurs campagnes (Tableau 9) :

**Tableau 9** : Différentes campagnes de synthèses de smectites

Conditions de synthèses	t = 10 jours P = 5000 bar T = 450°C	t = 5 jours P = 5000 bar T = 450°C	t = 5 jours P = 1000 bar T = 300°C +NaOH	t = 15 jours P = 2000 bar T = 300°C +30wt% d'eau	t = 20 jours P = 2000 bar T = 350°C +20wt% NaOH (pH9)
Phases obtenues	- Smectite - Quartz - Kaolinite - Pyrophyllite	- Smectite - Quartz - Brucite - Pyrophyllite	- Smectite - Gel - Kaolinite - Mullite - Paragonite	- Smectite - Mullite - Pyrophyllite	- Smectite

Les conditions optimales que nous avons trouvées sont donc les suivantes :

- T = 350°C
- P = 2000 bar
- t = 20 jours
- en présence de 20% en masse d'une solution de NaOH à pH = 9

### 1.3.3. Échanges cationiques

En vue d'obtenir des échantillons calciques nous avons procédé à des échanges cationiques. Il s'agit d'échanger le cation interfoliaire, dans notre cas Na<sup>+</sup>, par un autre, ici Ca<sup>2+</sup>. Cet échange est possible du fait de la plus grande affinité du Ca<sup>2+</sup> avec l'espace interfoliaire de la smectite, en effet les cations divalents sont acceptés préférentiellement dans l'espace interfoliaire par rapport aux cations monovalents. Pour cela, on place l'échantillon de smectite sodique en présence d'une solution de CaCl<sub>2</sub> à 1 mol/L sous agitation pendant une demie journée. Le mélange est ensuite centrifugé afin de récupérer

l'échantillon et de changer la solution avec une nouvelle solution de  $\text{CaCl}_2$ . Cette opération est répétée 3 fois. A l'issue de ces bains, on centrifuge de nouveau et on remplace la solution de  $\text{CaCl}_2$  par de l'eau pure afin d'éliminer toute trace de chlorure dans l'échantillon. Pour s'en assurer, on effectue un test au nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) (Méthode de Charpentier-Volhard) : s'il y a formation d'un précipité blanc d' $\text{AgCl}$  qui noircit à la lumière, le test est positif, cela signifie qu'il reste des chlorures, il faut donc continuer les rinçages jusqu'à ce que le test soit négatif. L'échantillon est ensuite mis à sécher à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$  pendant une nuit.

## I.4. Synthèses des illites

Pour synthétiser des illites on peut procéder de deux façons différentes :

- on peut choisir de suivre le même type de protocole que pour les smectites, c'est-à-dire cristalliser un gel en conditions hydrothermales,
- on peut également illitiser des smectites naturelles ou synthétiques.

La technique la plus simple reste la deuxième étant donné que dans des conditions hydrothermales, même avec un gel stœchiométrique, on a tendance à synthétiser préférentiellement d'autres phases que des illites. L'illitisation des smectites est influencée très fortement par la température. En effet, dans la nature on observe que plus la profondeur augmente plus la proportion d'illites augmente et l'augmentation de la profondeur est directement reliée à l'augmentation de la température (Perry et Hower (1970)). L'autre facteur important est la disponibilité en potassium (Whitney (1992) ; Huang *et al.* (1993)). Dans la nature, celui-ci provient généralement des feldspaths potassiques ou de la dissolution de micas ou de smectites potassiques (Hower *et al.* (1976)).

Dans le cadre des illitisations en laboratoire, nous avons dû déterminer les paramètres optimaux de synthèse : le temps, la température, la pression, la nature de la source de  $\text{K}^+$  et le ratio fluide/roche, en nous basant sur les travaux de Whitney (1990) et Whitney (1992). Pour cela nous avons mené de grandes campagnes de tests dont les résultats sont exprimés dans le tableau suivant (Tableau 10). La smectite naturelle utilisée est une montmorillonite naturelle qui provient de Libye dont on dispose en grandes quantités au laboratoire. Elle est pratiquement pure et contient de faibles proportions de quartz et de calcite. Sa composition chimique a été déterminée par spectroscopie infrarouge (rapport interne IFP Kohler et Parra (2008) ; Guichet *et al.* (2008)) :  $[\text{Si}_{3.99}\text{Al}_{0.01}][\text{Al}_{1.67}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{Mg}_{0.3}]\text{Na}_{0.26}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Cette smectite a été échangée au  $\text{Na}^+$  et

au  $\text{Ca}^{2+}$ , selon le protocole décrit précédemment, afin d'obtenir avec certitude une smectite monoionique.

**Tableau 10** : Différentes campagnes d'illitisation

Type de smectite de départ	T(°C)	P(bar)	t (jours)	Source de $\text{K}^+$	Ajout de grains de quartz ?	Rapport smectite/eau	Rapport smectite /K	Phases
Naturelle monoionique ( $\text{Na}^+$ ou $\text{Ca}^{2+}$ )	450	1000 à 3000	7	KOH	Avec et sans	Entre 10:1 et 100:1	Large excès de KOH	- Sanidine $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - Muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - Quartz/Calcite - Phlogopite $\text{KMg}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - Kalsilite $\text{KAlSiO}_4$
Naturelle monoionique ( $\text{Na}^+$ ou $\text{Ca}^{2+}$ )	450	2000	3 à 5	KOH	oui	Entre 50:1 et 100:1	Large excès de KOH	- Smectite résiduelle - Illite - Kalsilite - Sanidine - Muscovite - Microcline $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Naturelle monoionique ( $\text{Na}^+$ ou $\text{Ca}^{2+}$ ) et synthétique $\text{Na}^+$	200	200	21	KOH	oui	50:1	Large excès de KOH	- Smectite résiduelle - Quartz - Kalsilite
Naturelle $\text{Na}^+$	450	1000	3 à 5	KCl	non	1:1	1:1 à 2:1	- Illite - KCl - Sanidine
Synthétique $\text{Na}^+$	450	1000	3	KCl	non	1:1	1:1	Illite + KCl

Les conditions optimales que nous avons identifiées sont donc les suivantes :

- T = 450 °C
- P = 1000 bar

- t = 3 jours
- ratio massique smectite:eau:KCl de 1:1:1

Cependant, avec de telles quantités de KCl introduites, le produit final est un mélange d'illite et de KCl. Il convient donc de rincer les échantillons. Pour cela, il suffit de placer l'échantillon sur un filtre Büchner et de rincer à l'eau sous aspiration. On laisse ensuite sécher.

Ces conditions permettent d'illitiser des smectites sodiques contenant peu ou pas de  $Mg^{2+}$  en site octaédrique. En effet, les illites ayant une charge supérieure aux smectites, elles ne comportent que peu de cations divalents en sites octaédriques.

### **En résumé sur la synthèse et l'illitisation des smectites**

Le fait de travailler sur des échantillons synthétiques permet de se porter garant de leur pureté et de leur composition chimique. Les smectites sodiques peuvent être synthétisées par différentes voies et la plus couramment mise en œuvre est la voie hydrothermale qui consiste à faire cristalliser un gel de la composition chimique de la smectite que l'on veut avoir. Ce gel est constitué par les cations nécessaires et l'élément gélifiant est le TEOS (tétraétoxyasilane) qui est également la source de  $Si^{4+}$ . Cette technique permet d'obtenir des échantillons dans une large gamme de compositions chimiques. Il faut ensuite faire cristalliser ce gel. Après des campagnes de tests, nous sommes arrivés à trouver les conditions optimales : 350 °C, 2000 bar, pendant 20 jours en présence de 20wt% d'une solution de NaOH à pH9.

Pour obtenir des smectites calciques nous avons procédé par échange cationique des échantillons sodiques : ils sont mis en présence d'une solution de  $CaCl_2$  et étant donné la plus grande affinité du  $Ca^{2+}$  dans l'espace interfoliaire par rapport au  $Na^+$ , les cations s'échangent et la smectite devient calcique.

Les illites peuvent s'obtenir soit en partant d'un gel soit en illitisant des smectites. C'est cette deuxième voie que nous avons suivie. Nous avons identifié les conditions optimales pour illitiser des smectites ne contenant pas ou peu de  $Mg^{2+}$  : 450 °C, 1000 bar pendant 3 jours avec un ratio smectite:KCl:eau de 1:1:1 en masse.

## II. Caractérisation chimique par MEB-EDS

La technique que nous avons choisie pour déterminer la composition chimique de nos échantillons est la microscopie électronique à balayage munie d'une sonde d'analyses par spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-EDS), permettant ainsi d'avoir des analyses ponctuelles à l'échelle d'un grain. Cette méthode n'est normalement pas quantitative mais nous l'avons validée en comparant nos résultats avec des analyses effectuées sur les mêmes échantillons au microscope électronique en transmission muni d'une sonde EDS (MET-EDS) préalablement calibré sur des analyses microsondes pour le cas des phyllosilicates au cours d'une autre thèse au sein de notre laboratoire (Bourdelle (2011) ; Bourdelle et al. (2012)).

### II.1. Appareillage et protocole

#### *II.1.1. Appareillage*

##### II.1.1.1 MEB

Le microscope électronique à balayage est un EVO MA 10 (Carl Zeiss). Il appartient au département Géochimie d'IFP-Énergies Nouvelles. La haute tension est fixée à 15 kV et l'intensité de la sonde à 800 pA. Le temps de comptage est de 10 s. Les échantillons sont métallisés au Carbone.

##### II.1.1.2. MET

Le microscope électronique en transmission utilisé est un MET-EDS JEOL 2100-F, qui appartient au département Physique et Analyses d'IFP-Énergies Nouvelles. Les paramètres utilisés sont ceux optimisés par Franck Bourdelle au cours de sa thèse (Bourdelle (2011)). L'intensité du faisceau est de 200 kV, pour une densité de courant de 1.3 pA/cm<sup>2</sup>. L'angle du détecteur est de 32°. L'échantillon est incliné de 7° pour augmenter l'intensité du signal. La taille de spot est d'environ 1nm et il est défocalisé à 50 nm. Le temps de comptage est de 60s avec un temps mort inférieur à 15%.

## ***II.1.2. Protocoles***

### **II.1.2.1 MEB**

Nous avons testé deux types de préparation pour les échantillons au MEB. Le premier est une imprégnation de l'échantillon dans une résine afin de former une pastille. Pour cela il faut placer l'échantillon au fond d'un moule et couler de la colle ainsi qu'un durcisseur (Geofix, de la marque ESCIL). Il faut ensuite faire dégazer sous vide et laisser sécher plusieurs jours. Ensuite, on découpe une rondelle et on polit afin d'obtenir une surface parfaitement lisse. Le second type de préparation est un saupoudrage d'échantillon sur un ruban adhésif carboné collé sur un porte-échantillon. Cette deuxième méthode a l'avantage d'être très rapide à mettre en œuvre mais impose donc de faire les mesures de composition chimique sur une surface granuleuse.

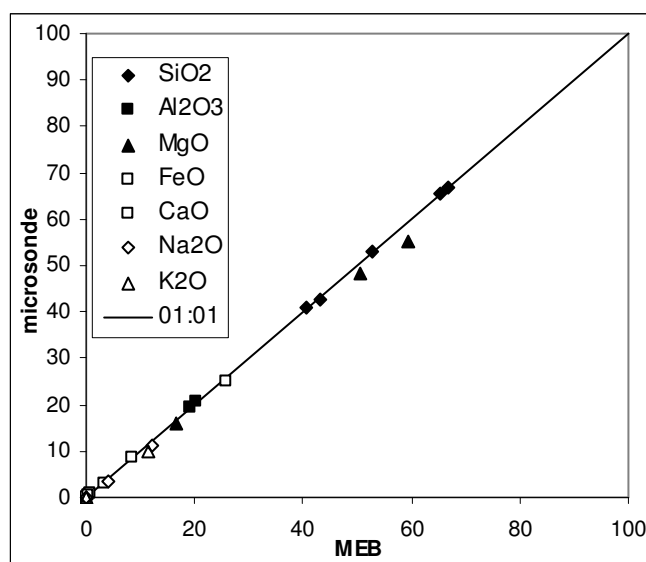
### **II.1.2.2. MET**

Les échantillons pour le MET ont été préparés par imprégnation dans une résine puis découpés par ultramicrotomie (UMT). C'est une technique de découpe de haute précision puisque l'on peut réaliser des tranches de 60 à 100 nm d'épaisseur. Le couteau est en diamant et le contrôle se fait grâce à des lunettes binoculaires. L'échantillon découpé est recueilli dans l'eau puis déposé sur la grille MET. On utilise une résine (London Resin White (LRW), Agar) et le solvant est l'éthanol. Cette résine se solidifie avec la température : il faut donc laisser l'échantillon pendant plusieurs jours à 60°C. On découpe ensuite une rondelle qui sera à son tour découpée en forme de fin trapèze grâce à l'ultramicrotome.

## **II.2. Validation de la méthode**

Afin de valider la méthode de détermination de la formule structurale de nos échantillons par MEB-EDS nous avons choisi de procéder de la manière suivante : tout d'abord nous avons déterminé les formules structurales de standards commerciaux d'albite, de forsterite, d'olivine, d'orthoclase et de diopside par MEB-EDS et les avons comparés aux formules obtenues par microsonde (Figure 15). Ceci montre une forte adéquation entre les deux méthodes puisque tous les points sont alignés sur la droite 1:1.





**Figure 15** : Comparaison des résultats de microsonde et de MEB-EDS par poids d'oxydes pour les 5 minéraux commerciaux

Ensuite, nous avons sélectionné 3 smectites naturelles de référence, dont les compositions chimiques sont bien connues dans la littérature, et nous les avons analysées d'une part avec le MET calibré précédemment et d'autre part avec le MEB. Les smectites choisies sont : une Na-montmorillonite du Wyoming de la Clay Minerals Society (SWy2), une Ca-montmorillonite d'Arizona de la CMS (SAz-2) et une smectite de Camp Bertaux dont nous disposons au laboratoire. Cette étude nous a permis également de comparer deux types de préparation des échantillons pour le MEB, détaillés dans la partie précédente : d'une part le dépôt-poudre sur ruban adhésif carboné et d'autre part l'imprégnation de poudre dans la résine pour former une pastille polie. Les échantillons analysés au MET ont été préparés par enrobage dans une résine et découpe UMT. Les résultats de formules structurales pour chaque échantillon ont été comparés avec des données recensées dans la littérature. Les formules structurales de ces smectites ont été calculées sur la base de 11 oxygènes, les analyses ayant été filtrées selon les critères définis par Vidal et Parra (2000) ; Vidal *et al.* (2001) et Parra *et al.* (2002) permettant d'éliminer les analyses aberrantes. Les tableaux suivants montrent les résultats obtenus ([Tableau 11](#), [Tableau 12](#) et [Tableau 13](#)).

**Tableau 11** : Résultats de formules structurales pour SWy-2

		SWy-2						
		Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
MEB (dépôt- poudre)	Moyenne	3.98	1.61	0.21	0.28	0.03	0.23	0.01
	Écart-type	0.06	0.07	0.05	0.04	0.02	0.05	0.02
MEB (imprégnation)	Moyenne	4.02	1.58	0.18	0.25	0.05	0.17	0.02
	Écart-type	0.06	0.08	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05
Données de la littérature	Lantenois <i>et al.</i> (2008a)	3.95	1.61	0.21	0.23	0.05	0.14	0.01
	Mermut et Cano (2001)	3.91	1.65	0.23	0.28	0.08	0.18	0.02

**Tableau 12** : Résultats de formules structurales pour SAz-2

		SAz-2						
		Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
MEB (dépôt poudre)	Moyenne	4.01	1.40	0.08	0.58	0.23	0.002	0.000
	Écart-type	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.01	0.003
MEB <sup>(1)</sup> (imprégnation)	Moyenne	3.86	1.69	0.046	0.57	0.08	0.04	0.07
	Écart-type	0.09	0.13	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05
MET	Moyenne	4.06	1.34	0.06	0.53	0.2	0.05	0.02
	Écart-type	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01
CMS	Madejova <i>et al.</i> (2000)	4	1.36	0.06	0.56	0.20	0.18	0.01

<sup>(1)</sup> Pollution à l'alumine lors du polissage

**Tableau 13** : Résultats de formules structurales pour la smectite de Camp Berteaux

		Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
MEB (imprégnation)	Moyenne	3.96	1.53	0.07	0.55	0.11	0.12	0.02
	Écart-type	0.09	0.11	0.08	0.06	0.07	0.12	0.04
MET <sup>(1)</sup>	Moyenne	4.07	1.47	0.08	0.45	0.08	0.04	0.01
	Écart-type	0.05	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01

Pour les trois échantillons, quelle que soit la méthode de préparation utilisée pour le MEB nous retrouvons des compositions très proches avec des dispersions faibles, de l'ordre de 1 à 10%. Par ailleurs, ces dispersions d'analyses sont du même ordre de grandeur quelle que soit la méthode d'analyse employée, MEB ou MET. C'est pourquoi, par la suite, nous avons analysé tous nos échantillons au MEB avec une préparation de type dépôt-poudre sur le ruban adhésif carboné.

### II.3. Précision de la mesure

Pour chaque élément de chaque échantillon nous avons calculé l'écart-type  $\sigma$ . La barre d'erreur correspond donc à une valeur de  $2\sigma$ . Elle est généralement comprise entre 1 et 10% de la teneur.

### **En résumé sur la caractérisation chimique par MEB-EDS**

Afin de déterminer la formule structurale de nos échantillons, nous avons procédé à des analyses par microscopie électronique à balayage munie d'une sonde dispersive en énergie (MEB-EDS). Cette méthode a été validée en comparant les résultats obtenus par MET-EDS, technique ayant été calibrée et validée pour les phyllosilicates au cours d'une thèse précédente au sein de notre laboratoire (Bourdelle (2011) ; Bourdelle *et al.* (2012)). Le MEB utilisé est un EVO MA 10 (Carl Zeiss) muni d'une sonde EDS, appartenant à IFP-Énergies Nouvelles. Chaque échantillon est préparé par une méthode qui consiste à déposer de la poudre sur un scotch carboné, puis il est métallisé au carbone. On effectue environ 150 analyses par échantillon en faisant des pointages manuels sur les zones d'intérêt. Les critères utilisés pour filtrer les analyses sont ceux décrits par Vidal et Parra (2000) ; Vidal *et al.* (2001) et Parra *et al.* (2002). L'erreur obtenue pour chaque élément est comprise entre 1 et 10% de sa teneur dans l'échantillon, ce qui est du même ordre de grandeur que pour des analyses effectuées au MET ou à la microsonde.

## **III. DRX - Méthode de Rietveld**

### **III.1. Appareillage et protocoles**

#### ***III.1.1 Appareillage***

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical) appartenant au département Géochimie d'IFP-Énergies Nouvelles. Le rayonnement utilisé est le doublet  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.541838\text{Å}$ ) puis cette anode a été changée pour une anode au cobalt ( $\lambda = 1.79026\text{Å}$ ), qui permet d'éviter la fluorescence du fer dans les échantillons à forte teneur (problématique rencontrée dans d'autres études au sein du département). Ce changement d'anode doit améliorer les résultats obtenus sur les calculs de volumes molaires car il augmente le rapport signal/bruit aux petits angles où sont exprimées les raies (001) et (002).

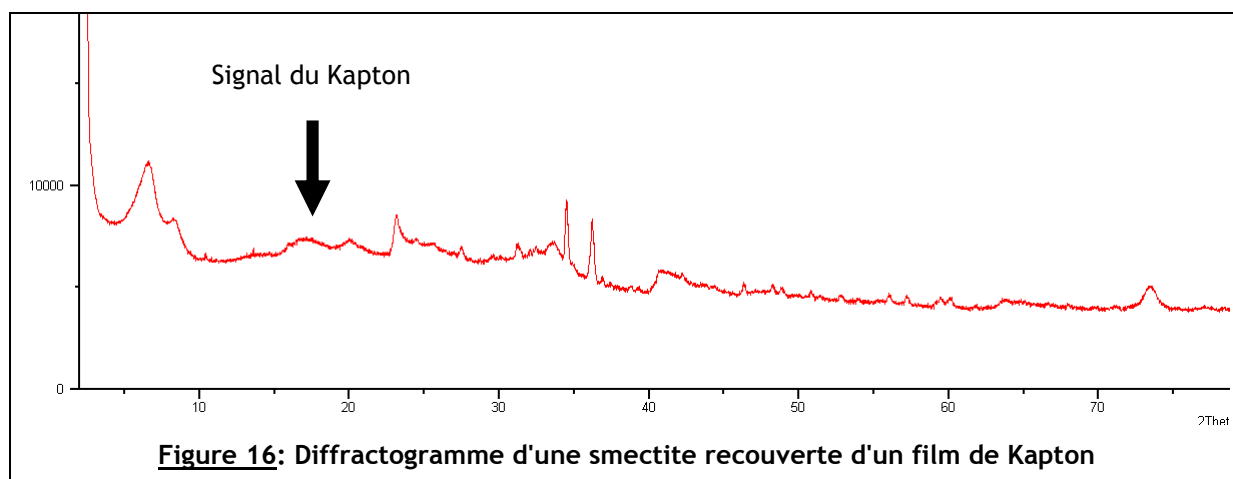
Les conditions opératoires sont les suivantes : pour l'anode au Cu : 40 mA et 45 kV et pour l'anode au Co : 50 mA et 30 kV. Ces paramètres sont dictés par le constructeur.

### III. 1.2. Les différentes configurations et les conditions d'analyse

Le diffractomètre utilisé permet d'analyser les échantillons avec trois configurations différentes.

Tout d'abord, on peut travailler sur poudre désorientée en mode  $\theta$ - $2\theta$  en transmission: pour cela, l'échantillon est placé dans un capillaire de verre d'1 mm de diamètre, puis ce capillaire est fixé au porte-échantillon et mis en rotation sur lui-même. Le principal avantage de ce montage est le fait que l'on peut analyser des échantillons dont on ne dispose que d'une faible quantité (environ 30 mg). Dans ce mode, la source reste fixe alors que le détecteur tourne. Un autre avantage est que l'on minimise les effets d'orientation préférentielle des cristaux d'argile.

Le deuxième type de configuration est le mode  $\theta$ - $\theta$  en réflexion : il s'agit de placer l'échantillon dans un porte-échantillon plan qui sera également mis en rotation. Nous avons utilisé ce système pour l'étude des smectites hydratées. En effet, pour des raisons pratiques, il était impossible d'employer des capillaires. Cependant, pour éviter que la smectite ne sèche au cours de l'acquisition du diffractogramme, nous avons utilisé un film polymère (en Kapton), qui est quasiment invisible aux rayons X et qui permet de maintenir un taux d'hydratation constant. Dans la pratique, le Kapton provoque l'apparition d'une raie très large mais peu intense vers  $15$ - $20^\circ 2\theta$  comme on peut le voir sur la [Figure 16](#).



On peut également analyser des échantillons orientés en mode  $\theta$ - $\theta$  : alors que les deux premiers montages permettaient d'observer l'ensemble des raies, celui-ci permet de visualiser uniquement les raies (00l). Pour cela, il faut déposer une goutte d'une suspension de poudre dans l'eau sur une lame puis la laisser sécher à l'air libre, permettant ainsi aux plaquettes d'argile de déposer en s'orientant parallèlement à la plaque de verre. En général, cette expérience est suivie d'une autre au cours de laquelle on laisse la lame dans une étuve

saturée en éthylène glycol (molécule polaire plus grosse de la molécule d'eau), l'échange eau-éthylène glycol augmente l'espace interfoliaire des smectites et donc déplace les raies (00l) : la présence d'argile gonflante dans l'échantillon peut alors être vérifiée. Il suffit d'analyser les petits angles (entre 2 et 30°2 $\theta$ ) parce qu'au delà les raies (00l) sont très peu intenses.

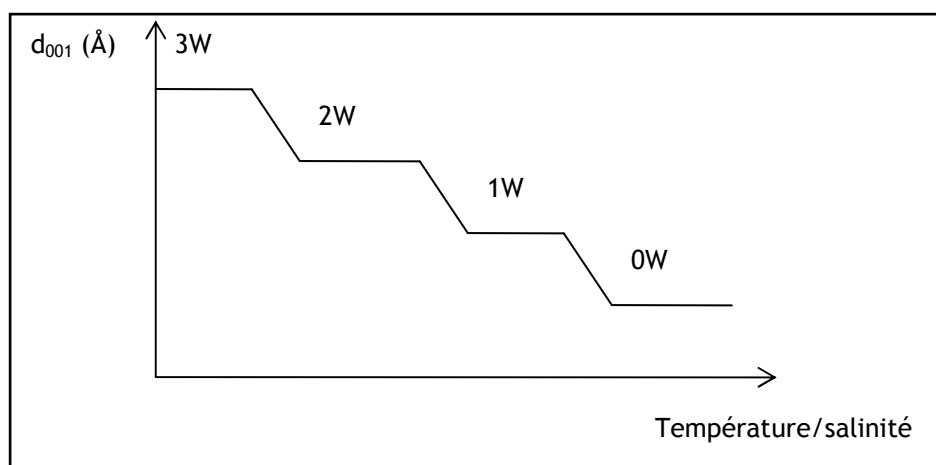
Les conditions d'analyses pour les trois configurations sont résumées dans le Tableau 14.

**Tableau 14** : Conditions d'analyses

		<b>Transmission (capillaire)</b>	<b>Réflexion (poudre désorientée)</b>	<b>Réflexion (lame orientée)</b>
	<b>Angle initial (°2<math>\theta</math>)</b>	2	2	2
	<b>Angle final (°2<math>\theta</math>)</b>	80	80	30
	<b>Pas de mesure (°2<math>\theta</math>)</b>	0.017	0.017	0.017
	<b>Temps par pas (s)</b>	204	204	204
<b>Optique du faisceau incident</b>	<b>Fentes de Soller (°)</b>	0.04	0.04	0.04
	<b>Fente de divergence (°)</b>	1/2	1/4	1/8
	<b>Masque (mm)</b>	non	10	15
	<b>Fente antidiffusion (mm)</b>	non	1/2	1/4
<b>Optique du faisceau diffracté</b>	<b>Fente antidiffusion (mm)</b>	5	5.5	5.5
	<b>Fentes de Soller (°)</b>	0.04	0.04	0.04
	<b>Filtre K<math>\beta</math></b>	non	Fe	Fe

### III.1.3. Mode de préparation des échantillons en fonction des différents états d'hydratation

Nous avons vu précédemment que les smectites présentent différents états d'hydratation et que l'on passe de l'un à l'autre par palier. Il est donc possible de déterminer quelles sont les conditions dans lesquelles il nous faudra nous placer pour obtenir chaque état discret d'hydratation. La figure suivante ([Figure 17](#)) représente la distance basale  $d_{001}$  qui tient compte de l'écartement interfoliaire en fonction de la température ou de la salinité. En effet l'activité de l'eau a un effet similaire à celui de la température (Guggenheim et Koster van Groos (1992a) ; Guggenheim et Koster van Groos (1992b)). Chaque palier correspondant à un état d'hydratation donné se trouve à des conditions particulières, ceci dépendant aussi de la nature du cation interfoliaire. La notation nW désigne l'état d'hydratation de la smectite, où n est le nombre de couches d'eau intercalées.

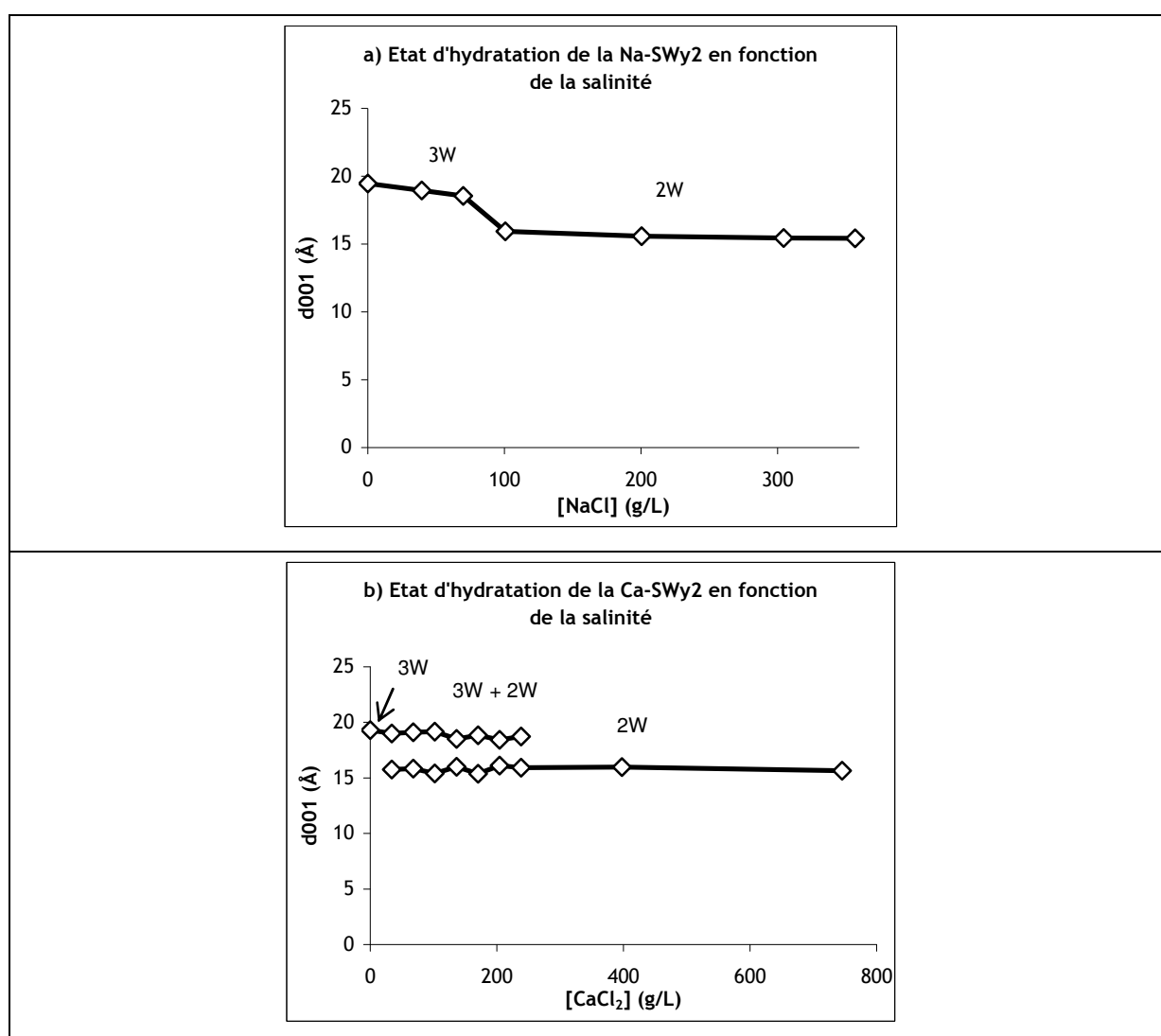


**Figure 17** : Distance basale  $d_{001}$  en fonction de la salinité

Au cours de cette étude, les échantillons de smectite sont étudiés, entre autres, en fonction de leur état d'hydratation. Il a donc fallu trouver comment représenter expérimentalement différents états d'hydratation en considérant à chaque fois des cas où les smectites ne coexistent pas sous plusieurs états d'hydratation. Pour cela, nous avons procédé en faisant varier la salinité de l'eau pour essayer d'obtenir différents états d'hydratation homogènes.

Pour déterminer expérimentalement les conditions à suivre pour atteindre les différents états qui nous intéressent, nous avons utilisé une smectite naturelle, SWy-2 (une montmorillonite du Wyoming de la Clay Minerals Society) que nous avons échangée au sodium d'une part et au calcium d'autre part, nous noterons ces échantillons respectivement Na-SWy2 et Ca-SWy2. Pour l'état totalement déshydraté, dit 0W, nous avons laissé sécher

ces échantillons pendant une nuit à 150°C dans une étuve. Afin d'atteindre les autres états d'hydratation, nous avons placé ces smectites en présence d'eau salée, respectivement NaCl et CaCl<sub>2</sub>, en faisant varier la concentration de 0 g/L à la limite de solubilité du sel, soient 357 g/L et 745 g/L respectivement, avec un rapport solide sur solution de 2 g d'argile pour 1 mL de solution. Ces échantillons sont ensuite analysés en DRX afin de constater les états d'hydratation présents pour chaque concentration en sel. La Figure 18 représente les distances basales, notées  $d_{001}$ , des différents échantillons en fonction de la concentration en sel. La distance basale caractérise l'espacement interfoliaire et donc l'état d'hydratation de l'échantillon. A titre indicatif, la valeur du paramètre  $d_{001}$  pour une smectite 0W est d'environ 10 Å.



**Figure 18** : a) Distance basale d'une Na-smectite en fonction de la concentration en NaCl ; b) Distance basale d'une Ca-smectite en fonction de la concentration en CaCl<sub>2</sub>

Ces expériences permettent de constater que dans ces conditions, on peut atteindre 2 états d'hydratation : 3W et 2W. L'état 1W ne peut être atteint par cette méthode. Les



valeurs des paramètres d'intérêt seront donc calculés dans le chapitre suivant. Le comportement particulier de la Ca-smectite face à l'augmentation de salinité sera discuté dans le Chapitre 5.

En résumé, le Tableau 15 récapitule les conditions expérimentales dans lesquelles il faut se placer pour obtenir chaque état d'hydratation et ce pour les 2 cations.

**Tableau 15** : Récapitulatif des conditions expérimentales pour les différents états d'hydratation

	0W	1W	2W	3W
Na-smectite	Une nuit à l'étuve à 150°C	Calcul	Solution de NaCl de concentration comprise entre 100 et 357 g/L	Eau pure
Ca-smectite	Une nuit à l'étuve à 150°C	Calcul	Solution de CaCl <sub>2</sub> de concentration comprise entre 300 et 745 g/L	Eau pure

Pour des raisons pratiques, les paramètres pour les Ca-smectites 2W seront calculés. En effet, suite à de nombreuses expériences, nous ne disposons plus suffisamment de matière.

### **En résumé sur la DRX et de l'hydratation des smectites**

Les smectites sont des minéraux dont la principale particularité est de voir leur volume molaire varier en fonction de l'hydratation. En effet, leur espace interfoliaire permet l'insertion de molécules polaires dont notamment l'eau. Ces molécules d'eau s'organisent "en couches" et les états d'hydratation sont donc discrets : l'hydratation ne se fait pas de manière continue mais par paliers. La notation habituellement utilisée pour désigner ces paliers est nW où n est un chiffre entier qui augmente plus la smectite est hydratée, c'est le nombre de couches d'eau, bien que la dénomination "couche" n'ait pas de sens physique.

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de caractériser les solides cristallisés. Nous l'utilisons ici pour calculer les paramètres de maille de nos échantillons. L'appareil utilisé est un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical) appartenant au département Géochimie d'IFP-Énergies Nouvelles avec une anode Co ( $\lambda = 1.79026\text{Å}$ ). Les échantillons déshydratés sont analysés dans des capillaires en verre en mode transmission tandis que les échantillons hydratés sont analysés en réflexion recouverts d'un film de Kapton. Les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention des différents états d'hydratation ont été obtenues en faisant varier la salinité du milieu. On a ainsi pu obtenir expérimentalement des phases hydratées homogènes pour 2 cations différents. En présence d'eau pure, on a un état 3W. en présence d'une solution saline (NaCl ou CaCl<sub>2</sub> pour les Na- et Ca-smectites respectivement) on a un état 2W et pour avoir un état 0W il suffit de sécher les échantillons à l'étuve.

## **III.2. Étude bibliographique : cristallographie des illites et des smectites**

Pour les lecteurs peu familiers avec les notions de cristallographie, des rappels ont été placés en Annexe 1.

Un des objectifs de cette étude étant de déterminer des valeurs de volumes molaires des smectites, il convient de faire un état de l'art de la cristallographie sur ces minéraux. On décrira donc les différentes propositions de structures cristallines faites dans la littérature ainsi que des données de paramètres de mailles mesurés. Cependant ces valeurs sont souvent peu précises étant donné que l'hydratation fait gonfler la structure et que ces données sont rarement accompagnées de l'indication de l'état d'hydratation dans lequel elles ont été mesurées ou calculées.

Outre le fait que les paramètres de maille sont influencés par l'hydratation pour des raisons évidentes (gonflement de la structure et incorporation de molécules d'eau), d'autres facteurs peuvent jouer sur la dimension de la maille. En effet, la composition chimique semble également avoir un impact notamment en ce qui concerne le caractère di ou trioctaédrique des smectites : les smectites trioctaédriques ont des paramètres de maille supérieurs à ceux des smectites dioctaédriques (Bayliss (1989)).

Des informations sur la structure des smectites peuvent être obtenues par microscopie électronique en transmission (MET). Zvyagin et Pinsker (1949) ont estimé les paramètres de maille d'une montmorillonite grâce à une méthode OTED (oblique texture electron diffraction) :  $a = 5.17 \text{ \AA}$ .  $b = 8.89 \text{ \AA}$ .  $c = 10.3 \text{ \AA}$  et  $\beta = 99.3^\circ$  pour une structure C2/m, c'est-à-dire appartenant à la famille des monocliniques. Plus tard, Zvyagin (1967) a déterminé pour une autre montmorillonite un angle  $\beta$  variant de  $100.3^\circ$  à  $101.15^\circ$ .

En 1984, Tsipursky et Drits ont proposé des modèles structuraux basés sur une étude en OTED pour la smectite Ascan de composition :  $[\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.27}][\text{Si}_{3.71}\text{Al}_{0.29}][\text{Al}_{1.64}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Mg}_{0.31}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . dont les paramètres de maille sont  $a = 5.18 \text{ \AA}$ .  $b = 8.98 \text{ \AA}$ .  $c = 10.05 \text{ \AA}$  et  $\beta = 101.4^\circ$ . Les positions atomiques pour ces modèles figurent dans le Tableau 16. Le modèle 1 correspond à une symétrie C2/m pour laquelle la distribution octaédrique correspond à une configuration trans-vacante. Le modèle 2 a pour symétrie C2 et on est en configuration cis-vacante. Le modèle 3, quant à lui, présente une symétrie C2/m et correspond à une moyenne des occupations des modèles 1 et 2.

**Tableau 16** : Coordonnées atomiques pour les 3 modèles structuraux de la smectite Ascan avec M = cation octaédrique ; T = cation tétraédrique et K = cation interfoliaire (Tsipursky et Drits (1984))

	Modèle 1			Modèle 2			Modèle 3		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
M1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M2	0	0.333	0	0	0.321	0	0	0.333	0
M3	0	0.667	0	0	0.654	0	0	0.667	0
T1	0.417	0.329	0.27	0.432	0.333	0.27	0.427	0.333	0.27
T2	0.417	0.671	0.27	0.432	0.662	0.27	0.427	0.667	0.27
K	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
O1	0.481	0.5	0.32	0.489	0.496	0.335	0.487	0.5	0.33
O2	0.172	0.728	0.335	0.173	0.725	0.335	0.172	0.728	0.33
O3	0.172	0.272	0.335	0.17	0.268	0.32	0.172	0.272	0.33
O4	0.419	0	0.105	0.334	-0.024	0.105	0.369	0	0.108
O5	0.348	0.691	0.11	0.417	0.656	0.109	0.369	0.667	0.108
O6	0.348	0.309	0.11	0.343	0.347	0.109	0.369	0.333	0.108

Beermann et Brockamp (2005) ont utilisé la simulation DVLS (distance valence least squares) pour établir trois modèles structuraux (Tableau 17). Le modèle trans-vacant en symétrie C2/m correspond à la symétrie idéale pour les phyllosilicates dioctaédriques. Ce modèle a été confirmé par CBED (convergent-beam electron diffraction). Le modèle cis-vacant en symétrie C2 est plus inhabituel : la symétrie C2/m peut être réduite en C2 par distorsions dans la structure via du désordre d'empilement et des défauts. Le troisième modèle, qui correspond à une distribution aléatoire des cations octaédriques donc à des domaines trioctaédriques locaux, présente une symétrie C2/m.

**Tableau 17** : Positions atomiques des cations dans les smectites selon 3 modèles. avec Me = cation interfoliaire (Na, K, Ca) et M = cation octaédrique (Al, Mg, Fe). (Beermann et Brockamp (2005))

	Trans-vacant					Cis-vacant				Random			
	paramètres	a	b	c		a	b	c		a	b	c	
de maille (Å)	5.19	9.06	10.1			5.2	9.02	10.02		5.14	8.98	10.04	
$\beta$ (°)	99.7					102.3				100.9			
Groupe d'espace	C2/m (12)					C2 (5)				C2/m (12)			
Coordonnées atomiques	x	y	z	Wyckoff	x	y	z	Wyckoff	x	y	z	Wyckoff	
Interfoliaire	Me	0	0	0	a	0	0	0	a	0	0	0	a
Octaèdre	M1	— vacant —				0	0.5	0.5	b	0	0.5	0.5	d
	M2 (1)	0	0.167	0.5	h	0	0.17	0.5	b	0	0.167	0.5	h
	M2 (2)	— vacant —											
	OH	0.085	0	0.389	i	0.155	0	0.393	c	0.133	0	0.399	i
	O1	0.489	0	0.179	i	0.5	0	0.162	c	0.486	0	0.173	i
	O2-a	0.819	0.223	0.161	j	0.839	0.223	0.172	c	0.831	0.22	0.171	j
	O2-b					0.835	0.775	0.166	c				
	O3-a	0.632	0.185	0.385	j	0.609	0.163	0.386	c	0.624	0.168	0.393	j
	O3-b					0.633	0.846	0.386	c				
Tétraèdre	Si-a	0.569	0.172	0.222	j	0.575	0.166	0.223	c	0.572	0.168	0.229	j
	Si-b					0.58	0.834	0.222	c				

Durant cette thèse, nous avons choisi d'utiliser pour les smectites le modèle trans-vacant de Beermann et Brockamp (2005). En effet, c'est celui qui donnait les meilleurs résultats pour les smectites synthétiques lors de nos tests préliminaires de calculs de paramètres de maille avec les différents modèles.

Gualtieri (2000) a déterminé un modèle cristallographique pour les illites en utilisant la méthode de Rietveld. La composition chimique et la provenance de l'illite ne sont pas détaillées. L'affinement a été effectué dans le groupe monoclinique C2/c avec des paramètres de maille pour une maille entière :  $a = 5.229 \text{ \AA}$ .  $b = 9.0183 \text{ \AA}$ .  $c = 20.143 \text{ \AA}$  et  $\beta = 95.665^\circ$ . Les positions atomiques sont décrites dans le tableau ci-dessous (Tableau 18).

**Tableau 18** : Positions atomiques dans les illites définies par Gualteri (2000)

	x	y	z
Si	0.4825	0.9297	0.1370
Al	0.4432	0.2635	0.1365
Al	0.2586	0.0828	0.0068
K	0	0.0901	1/4
O	0.4623	0.9194	0.0505
O	0.3835	0.2665	0.0663
O	0.4259	0.1039	0.1530
O	0.2226	0.8368	0.1685
O	0.2735	0.3722	0.1678
O	0.4080	0.5671	0.0454

Plus tard, Drits *et al.* (2010) ont affiné les structures de plusieurs illites naturelles. Toutes ont des paramètres de maille et des positions atomiques proches. En moyenne on a, pour une demi-maille :  $a = 5.2109 \text{ \AA}$ .  $b = 9.0066 \text{ \AA}$ .  $c = 10.1848 \text{ \AA}$  et  $\beta = 101.52^\circ$ . Le groupe d'espace est C2/m pour ces illites et les positions atomiques figurent sur le tableau suivant (Tableau 19).

**Tableau 19** : Positions atomiques dans les illites d'après Drits *et al.* (2010)

	x	y	z
Interfoliaire	0	0.5	0.5
Octaèdre	0.5	0.1667	0
Tétraèdre	0.4192	0.3287	0.2703
O1	0.3509	0.3120	0.1075
O2	0.4897	0.5	0.3165
O3	0.6750	0.2291	0.3357
OH	0.4194	0	0.1027

### III.3. Méthodes de calculs des paramètres de maille

L'acquisition d'un diffractogramme de rayons X permet de remonter aux paramètres de maille d'un cristal. En effet, la position, la forme et l'intensité des raies sont des marqueurs uniques pour chaque cristal. Nous allons détailler deux méthodes qui permettent de déterminer les paramètres de maille d'un cristal à partir de son diffractogramme de rayons X.

La première méthode est la méthode inverse et la seconde la méthode Rietveld, qui est celle utilisée lors de cette thèse.

### *III.3.1. Méthode inverse*

La méthode inverse consiste en l'indexation des raies du diffractogramme et en l'inversion de ces positions. En effet, l'angle de Bragg est lié à la distance interplanaire  $d_{hkl}$ , elle-même fonction des paramètres de maille. En pratique, pour réaliser cette inversion, on utilise un logiciel comme UnitCell, mis au point par Holland et Redfern (1997), qui tient compte du système cristallin du minéral et du type de rayonnement utilisé.

Le principal point faible de cette méthode est que ce ne sont que des considérations cristallographiques qui sont prises en compte, via la nature du système cristallin. Les paramètres comme la composition chimique et même les positions atomiques n'entrent pas dans le calcul des paramètres de maille. De plus, il faut être parfaitement sûr de l'indexation des raies, qui peut s'avérer très difficile dans le cas de solides mal cristallisés, comme c'est le cas pour les smectites. En effet, la moindre erreur d'indexation, de pointage ou de correction du goniomètre peut entraîner un résultat totalement aberrant.

### *III.3.2. Méthode de Rietveld*

La méthode de Rietveld est une technique mise au point par Hugo Rietveld (Rietveld (1969)) utilisée en diffraction des rayons X et en diffraction de neutrons. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et de la composition chimique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. A l'issue de ces calculs, on peut donc obtenir les paramètres cristallographiques de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques) affinés pour correspondre au mieux au diffractogramme mesuré expérimentalement.

Durant cette thèse, le logiciel utilisé pour réaliser cet affinement est FullProf, mis au point au CEA de Saclay par Juan Rodriguez-Carvajal. La ligne de base est déterminée point par point manuellement sur chaque diffractogramme expérimental. Le logiciel tient compte de la géométrie du dispositif d'acquisition en DRX (transmission ou réflexion). On entre le modèle cristallographique choisi avec les positions atomiques et les contraintes sur les distances. En effet, lors des calculs d'affinement des paramètres de mailles, nous avons laissé les positions atomiques varier mais en contraignant les distances entre atomes, de manière à ce que le calcul respecte la géométrie des polyèdres sans trop les déformer. Ces

distances maximales ont été calculées en tenant en compte les valences des ions et de leurs coordinences (Tableau 20). Les modèles choisis pour les smectites et les illites sont respectivement celui de Beermann et Brockamp (2005) et celui de Drits *et al.* (2010).

**Tableau 20** : Contraintes sur les longueurs des liaisons dans les polyèdres

<b>Contraintes sur les longueurs des liaisons de l'octaèdre</b>			
<b>Distance entre Al et le second atome (Å)</b>	<b>Nature du second atome</b>	<b>Opération de symétrie appliquée au second atome</b>	
		<b>Rotation</b>	<b>Translation associée</b>
1.92	O3	(x.y.z)	{-1;0;0}
1.92	O3	(-x.y.-z)	{1;0;1}
1.92	O3	(-x.-y.-z)	{0.5;0.5;1}
1.92	O3	(x.-y.z)	{-0.5;0.5;0}
1.87	OH	(x.y.z)	{0;0;0}
1.87	OH	(-x.y.-z)	{0;0;1}
<b>Contraintes sur les longueurs des liaisons du tétraèdre</b>			
<b>Distance entre Si et le second atome (Å)</b>	<b>Nature du second atome</b>	<b>Opération de symétrie appliquée au second atome</b>	
		<b>Rotation</b>	<b>Translation associée</b>
1.64	O1	(x.y.z)	{0;0;0}
1.64	O2	(x.y.z)	{0;0;0}
1.64	O2	(x.-y.z)	{-0.5;0.5;0}
1.64	O3	(x.y.z)	{0;0;0}

### III.4. Validation statistique de la méthode et calcul d'erreur

Afin de s'affranchir d'éventuelles erreurs d'indexation par la méthode inverse et de prendre en compte convenablement la variation de composition chimique, nous avons travaillé avec la méthode Rietveld pour déterminer les paramètres de maille. Les paramètres affinés lors de la simulation sont : les positions atomiques et les paramètres de maille. Pour valider notre méthode et de déterminer si nos résultats avaient une précision suffisamment



bonne, nous avons testé la fidélité et la justesse. De plus nous avons estimé quelle était l'erreur commise sur le calcul des volumes molaires.

### III.4.1. Fidélité de la méthode

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un même échantillon dans des conditions définies. On la mesure en calculant la répétabilité, qui consiste à effectuer les mêmes mesures dans les mêmes conditions, et la reproductibilité, qui consiste à effectuer les mesures dans des conditions différentes (jour différent. opérateur différent...). Dans ce cas, les mesures de répétabilité ont été effectuées par moi-même, le même jour, les unes à la suite des autres, les diffractogrammes de rayons X ayant été acquis les uns à la suite des autres sur le même échantillon. Les mesures de reproductibilité ont été effectuées par moi-même à des jours différents, le protocole de préparation de l'échantillon pour la DRX a été recommencé depuis le début pour chaque mesure. Le Tableau 21 résume les valeurs de paramètres de maille mesurées pour chaque essai. L'écart type du volume molaire est calculé à partir de l'Eq. 1, puisque pour le système monoclinique on a :  $V = abc \sin \beta$ .

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta \beta}{\tan \beta} \quad \text{Eq. 1}$$

**Tableau 21** : Récapitulatif des données utilisées pour tester la fidélité de la méthode

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	V (J/bar)
1 <sup>ère</sup> mesure	5.16842	8.90888	9.48436	101.0812	428.5637	12.9255
Mesures de répétabilité	1 5.16518	8.91687	9.48136	101.0684	428.5623	12.9254
	2 5.16705	8.91483	9.48388	101.0141	428.8126	12.9330
	3 5.16671	8.91187	9.48051	100.9703	428.5534	12.9252
Mesure de reproductibilité	1 5.16647	8.90231	9.48826	101.074	428.2727	12.9167
	2 5.16786	8.89538	9.43772	99.5937	427.7850	12.9020
	3 5.16867	8.89751	9.48137	101.0184	427.9941	12.9083
Moyenne totale	5.16719	8.906814	9.47678	100.8314	428.3634	12.9194
Écart-type	0.0012	0.0085	0.0174	0.5473	1.769	0.0532
	0.024%	0.095%	0.18%	0.54%	0.41%	0.41%

### III.4.2. Justesse de la méthode

La justesse mesure l'erreur globale résultant d'un biais systématique de l'appareil ou de la méthode de calcul. Pour estimer si notre méthode est juste, nous avons calculé les paramètres de maille de deux oxydes de référence, donc les valeurs sont connues. Ces deux échantillons sont des standards du National Institute of Standards and Technology (NIST). Le Tableau 22 compare les différentes valeurs, pour les deux oxydes on a :  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  qui ne sont pas affinis.

**Tableau 22 : Valeurs utilisées pour vérifier la justesse de la méthode**

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	V (J/bar)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	NIST	4.7591	4.7591	12.9918	254.8295	7.6742
	Calcul	4.7589	4.7589	12.9917	254.809	7.6736
	écart	- 0.004%	- 0.004%	-0.01%	-0.008%	-0.008%
<b>ZnO</b>	NIST	3.2470	3.2470	5.2019	47.4960	1.4303
	Calcul	3.2525	3.2525	5.2108	47.738	1.4376
	écart	0.17%	0.17%	0.17%	0.51%	0.51%

Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs données par le vendeur sont très faibles, on peut donc dire que la méthode est juste : il n'y a pas de biais systématique observé.

### III.4.3. Erreur sur le calcul

L'erreur sur le calcul des volumes molaires sera estimé par l'écart-type de la série de mesures effectuées dans le cadre de l'étude de la fidélité. En effet, on avait  $\sigma = 0.0532$  J/bar. on prendra donc des barres d'erreur égales à  $\pm\sigma$  soit d'une largeur de  $2\sigma = 0.1064$  J/bar.

### **En résumé sur la cristallographie des smectites**

Les smectites sont des matériaux qui cristallisent dans un système monoclinique C2/m. Les différents états d'hydratation peuvent être caractérisés par diffraction des rayons X du fait de la variation de la position des raies due au gonflement de la structure cristalline, notamment visible sur les raies (00l). Nous avons déterminé les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de ces différents états d'hydratation pour les smectites sodiques et pour les calciques. Pour chaque état d'hydratation, nous avons calculé les paramètres de maille par la méthode de Rietveld (Rietveld (1969)), qui consiste à faire converger un diffractogramme simulé vers le diffractogramme expérimental, en faisant varier des paramètres tels que les positions atomiques et les paramètres de maille. Le logiciel utilisé est FullProf. Le modèle cristallographique que nous avons affiné pour les smectites est celui de Beermann et Brockamp (2005) auquel nous avons ajouté des contraintes de distances maximales à respecter entre les atomes.

Pour les illites, nous avons procédé aux mêmes calculs en utilisant le modèle cristallographique de Drits *et al.* (2010).

Les volumes molaires sont calculés par une simple opération de géométrie :  $V = abc \sin \beta$ . Une étude de répétabilité a été menée pour montrer la fidélité de la méthode. L'erreur sur ces calculs a été estimée, elle est de l'ordre de  $2\sigma = 0.1064$  J/bar.

## IV. Analyse thermique

### IV.1. L'analyse thermique pour les smectites

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de mesurer les pertes de masse d'un composé en fonction de la température. L'appareil est donc constitué d'une balance placée dans un four. Dans le cas des smectites, la principale perte de masse qu'on souhaite observer est celle liée à la déshydratation, l'objectif étant de quantifier l'eau expulsée. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température entre celle de l'échantillon et celle de la référence, reflétant ainsi l'existence de phénomènes énergétiques tels que des transitions de phase, des décompositions... Dans le cas présent de transformations par perte de masse, le signal ATD est proportionnel au signal ATG.

La première perte de masse est observée avant 100°C pour les smectites et correspond à l'eau située dans l'espace interfoliaire et à l'eau adsorbée à la surface des particules (Guggenheim et Koster van Groos (1992a) ; Guggenheim et Koster van Groos (1992b) ; Guggenheim et Koster van Groos (2001)). La déhydroxylation a lieu aux alentours de 600 à 800°C et correspond à la décomposition du minéral. Il a été noté également que le deuxième pic endothermique apparaissait à des températures plus faibles pour les smectites synthétiques que pour les smectites naturelles (730°C au lieu de 800°C) (Decarreau (1980)). En ATD, on constate la présence d'un pic endo-exothermique vers 1045-1095°C (Kloprogge *et al.* (1990a)), qui correspond à la transformation de la smectite anhydre en matériau amorphe. Lantenois *et al.* (2008a) observent que la perte de masse maximale de la smectite diminue quand le taux de substitution interfoliaire augmente. De plus, on peut distinguer les pertes dues aux hydroxyles des structures cis et trans vacantes (Lantenois *et al.* (2008b)) : en effet, la perte de OH pour les smectites trans-vacantes a lieu aux alentours de 500°C tandis que pour les cis-vacantes, elle a plutôt lieu vers 650°C.

### IV.2. Appareillage

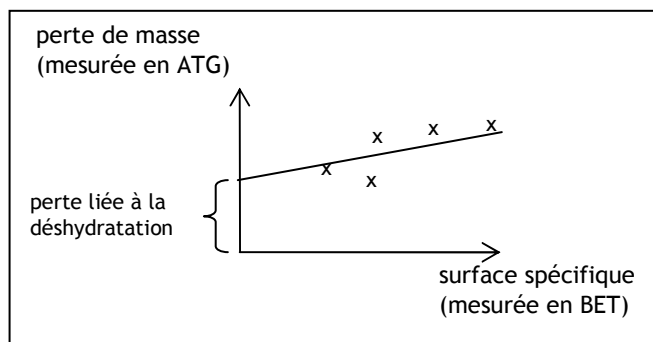
L'appareil utilisé est un Setaram TG92-16 appartenant au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (Chimie ParisTech), sur lequel nous avons monté un bulleur permettant d'obtenir une atmosphère humide dans la chambre contenant l'échantillon tout au long de l'analyse. Le gaz vecteur est de l'argon. Les débits d'argon hydraté sont contrôlés à l'aide de débitmètres.

Les analyses ont été effectuées sur la smectite du Wyoming de la Clay Minerals Society (SWy-2).

### IV.3. Méthodologie

L'objectif de cette étude est de déterminer la quantité d'eau générée lors de la déshydratation des smectites. La principale difficulté rencontrée était de discriminer la contribution de la perte de masse d'eau liée à la désorption de l'eau de surface de celle du départ de l'eau interfoliaire. Pour cela, nous avons choisi de confronter nos résultats d'analyses thermiques à des mesures de surface spécifique. En effet, nous sommes partis du principe qu'en traçant la relation entre la perte de masse en fonction de la surface spécifique, nous pourrions obtenir la contribution de l'eau interfoliaire en extrapolant la droite jusqu'à une surface spécifique nulle (Figure 19) : en effet, pour une hypothétique smectite présentant une surface spécifique nulle, aucune molécule d'eau ne pourrait s'adsorber à la surface, et toute la perte de masse mesurée serait donc liée à la déshydratation. Nous travaillons en conditions d'équilibre d'hydratation : la chambre est parcourue par de l'argon hydraté : ce protocole est assez particulier et pour cette raison nous n'avons pas pu nous fier directement aux valeurs de la littérature, où les expériences sont souvent menées en atmosphère sèche. Après quelques tests, nous avons observé pour la SWy-2, deux paliers de perte de masse : un premier aux alentours de 150-200°C, qui correspond à la perte de l'eau adsorbée et interfoliaire et un second aux alentours de 700-800°C, qui correspond à la déhydroxylation de la smectite. Ce dernier nous sert pour remonter au nombre de mailles de smectites contenues dans le creuset initialement et ainsi pouvoir rapporter la première perte de masse à la quantité de smectite.

La mesure de la surface spécifique est effectuée par la méthode BET (Brunauer. Emmett et Teller) par adsorption d'azote, qui permet de mesurer uniquement la surface spécifique externe de l'échantillon, sans prendre en compte la surface poreuse liée à l'espace interfoliaire.



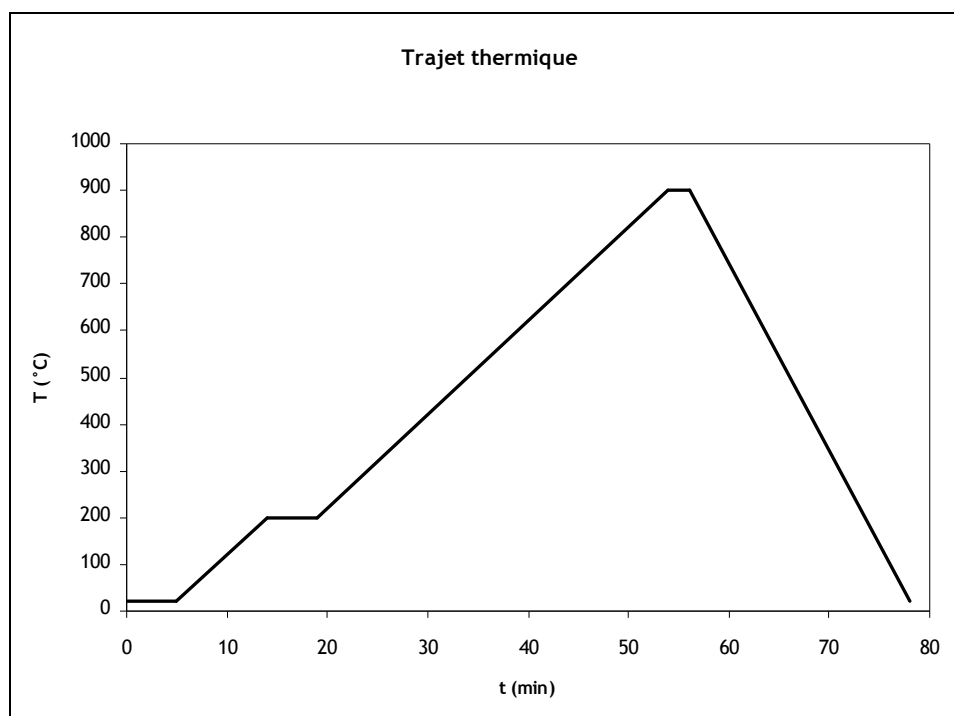
**Figure 19** : Mesure de la perte d'eau liée à la déshydratation des smectites

Ainsi, nous avons préparé des échantillons d'une même smectite présentant différentes granulométries :

- Échantillon broyé manuellement avec un mortier en agate
- Échantillon lyophilisé
- Échantillon broyé à l'aide d'un Microniser
- Échantillon dispersé dans l'eau puis séché naturellement afin d'obtenir une galette

L'échantillon de smectite est tout d'abord placé dans un creuset en platine puis pesé. Il est ensuite introduit dans la chambre. Une phase d'équilibrage entre l'atmosphère d'argon humide et l'échantillon s'opère alors, surveillée par le gain de masse. Quand la masse s'est stabilisée, au bout d'environ 18-20h, on peut initier le programme de chauffe (Figure 20) :

- Palier à 20 °C pendant 5 min
- Montée à 200 °C à 20 °C/min
- Palier à 200 °C pendant 5 min
- Montée à 900 °C à 20 °C/min
- Palier à 900 °C pendant 2 min
- Descente à 40 °C/min



**Figure 20** : Trajet thermique suivi en ATG

On peut donc rapporter la perte de masse liée à la déshydratation à celle liée à la déhydroxylation afin de quantifier l'eau libérée par particule de smectite.

### **En résumé sur l'analyse thermique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de mesurer les pertes de masse d'un composé en fonction de la température. Pour les smectites, les deux principales pertes de masses observées sont d'une part celle liée à la déshydratation et la désorption de l'eau de surface et d'autre part celle liée à la déhydroxylation de l'échantillon.

Les mesures d'ATG ont été effectuées sur la smectite SWy-2 sous une atmosphère d'argon humide. Au cours de notre étude, nous avons corrélié ces résultats à des mesures de surfaces spécifiques afin de discriminer la perte de masse liée à la déshydratation à celle liée au départ de l'eau adsorbée en surface et ainsi remonter à la quantité d'eau par particule de smectite. Pour cela, nous avons travaillé avec des échantillons présentant différentes granulométries.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les différentes méthodes utilisées et de détailler la méthodologie suivie lors de cette thèse. L'un des principaux objectifs analytiques de la thèse était d'acquérir une base de données de valeurs de volumes molaires pour les smectites et les illites en faisant varier la composition chimique (du feuillet et de l'espace interfoliaire) et l'état d'hydratation.

Nous avons choisi de travailler sur des échantillons synthétiques, afin de contrôler leur composition et leur pureté. Ces synthèses ont été réalisées par voie hydrothermale et les paramètres temps, température, pression et quantité d'eau ont été optimisés au cours de campagnes de tests. On trouve ainsi 350 °C, 2000 bar, 20wt% d'une solution de NaOH à pH 9 pendant 21 jours pour les smectites sodiques et 450 °C, 1000 bar, un ratio 1:1:1 en masse pour la quantité smectite:KCl:eau pendant 3 jours. Les smectites calciques sont obtenues par échange cationique des smectites sodiques.

Ces smectites et ces illites sont ensuite caractérisées chimiquement par microscopie électronique à balayage munie d'une sonde dispersive en énergie (MEB-EDS), dont la méthode a été validée par comparaison avec des mesures effectuées sur un microscope électronique en transmission (MET) calibré.

La caractérisation cristallographique est réalisée par diffraction des rayons X (DRX). On peut ainsi en déduire les paramètres de maille par la méthode de Rietveld, qui consiste à affiner un modèle cristallographique défini afin de faire converger un diffractogramme simulé vers le diffractogramme expérimental. A partir des paramètres de maille, on calcule le volume molaire.

Afin de quantifier l'eau interfoliaire, nous avons utilisé des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de surface spécifique par méthode BET qui nous permettent de relier les pertes de masses d'eau au nombre de particules de smectites et donc d'en déduire la quantité d'eau interfoliaire pour une smectite donnée et à un état d'hydratation donné.