

SOMMAIRE

1 INTRODUCTION	1
2 STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX.....	9
2.1 Rappels de cristallographie.....	9
2.1.1 Réseau 3D.....	9
2.1.2 Le réseau réciproque	10
2.2 Le squelette de base des minéraux argileux	11
2.2.1 La couche tétraédrique	11
2.2.2 La couche octaédrique.....	12
2.3 Types de feuillets.....	14
2.3.1 Les phyllosilicates 2 :1.....	15
2.3.1.1 Minéraux argileux 2 :1 (X=0)	16
2.3.1.2 Minéraux argileux 2:1 (X=0.4 -1.2)	16
2.3.1.2.1 Gonflement de l'édifice cristallin	16
2.3.1.3 La vermiculite (X=1.2-1.8)	18
2.3.1.4 L'illite (X=1.5-1.8)	19
2.3.1.5 Mica vrai/dur(X=2/4)	19
2.3.2 Le cristal.....	19
3 RAPPELS THEORIQUES ET PRATIQUES.....	21
3.1 Diffraction des rayons X (DRX) et calcul du profil des raies 00l.....	21
3.1.1 Facteur de structure	22
3.1.2 Fonction d'interférence.....	23
3.1.3 Facteur de Lorentz-polarisation	23
3.2 Interstratification.....	24
3.3 Exemple de modélisation de diffractogramme de rayons X.....	26
3.4 Synthèse de Smectites.....	36
3.4.1 Synthèse d'échantillons fluorés.....	36
3.4.1.1 Smectites haute température	36
3.4.1.2 Synthèse de micas fluorés	36
3.4.2 Synthèse hydrothermale	37
3.4.2.1 Composés de départ.....	37
3.4.2.2 Synthèse	38
3.5 Simulation Monte Carlo dans l'espace Grand canonique	40
3.5.1 Les ensembles en mécanique statistique	40
3.5.2 Simulation	42
3.5.2.1 La méthode Monte Carlo.....	42
3.5.2.2 Le champ de force et interaction inter-atomique	42

3.5.2.3 Paramètres régissant la modélisation ClayFF.....	44
3.5.2.4 Limites périodiques et image minimale.....	46

4 INTERLAYER STRUCTURE MODEL OF TRI-HYDRATED LOW-CHARGE SMECTITE BY X-RAY DIFFRACTION AND MONTE CARLO MODELING IN THE GRAND CANONICAL ENSEMBLE..... 47

4.1 Abstract	48
4.1.1 Introduction	50
4.2 Materials and methods	51
4.2.1 Samples	51
4.2.2 X-ray diffraction (XRD) and profile modeling of 00l reflections	52
4.2.3 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations.....	53
4.3 Results.....	55
4.3.1 GCMC simulations.....	55
4.3.2 Simulation of 00l reflections with GCMC-computed atomic profiles	57
4.4 Discussion.....	59
4.4.1 Assessment of the methodology used to determine interlayer configuration in 3W montmorillonite	59
4.4.1.1 Validation of GCMC interlayer configuration.....	59
4.4.1.2 Sensitivity of XRD to interlayer species configuration.....	60
4.4.2 Configuration of interlayer H ₂ O and cations in 3W montmorillonite	61
4.4.3 Configuration of the first and second hydration shells.	64
4.4.4 Origin of the stability of the montmorillonite 3W hydrate.	68
4.4.5 Simplified interlayer model for XRD simulation of 3W hydrates.....	68
4.5 Implications	71
4.5.1 Acknowledgments.....	72

5 INFLUENCE OF TETRAHEDRAL LAYER CHARGE ON THE ORGANIZATION OF INTERLAYER WATER AND IONS IN SYNTHETIC NA-SATURATED SMECTITES. 73

5.1 Introduction.....	74
5.2 Materials and Methods	76
5.2.1 Samples	76
5.2.2 Water vapor desorption isotherms	76
5.2.3 X-ray diffraction (XRD)	77
5.2.4 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations.....	78
5.3 Results and Discussion	79
5.3.1 Water vapor desorption isotherms	79
5.3.2 XRD Profile Modeling.....	80
5.3.2.1 Sap-1.2-OH	85
5.3.2.2 Sap-2.0-OH	85
5.3.2.3 Sap-1.0-F.....	86
5.3.2.4 Sap-3.0-F.....	88
5.3.3 Content and organization of interlayer species	88

5.3.3.1 2W hydroxylated saponites.....	88
5.3.3.2 1W hydroxylated saponites.....	89
5.3.3.3 Fluorinated saponites	92
5.3.4 GCMC simulations.....	93
5.3.4.1 GCMC interlayer atomic density profiles.....	93
5.3.4.2 Distribution of interlayer cations within the ab plane – Implications for the smectite-vermiculite differentiation.....	96
5.4 Conclusion.....	99
 6 SMECTITE FLUORINATION AND ITS IMPACT ON INTERLAYER WATER CONTENT AND STRUCTURE: A WAY TO FINE TUNE THE HYDROPHILICITY OF CLAY SURFACES?	 101
6.1 Abstract.....	102
6.2 Introduction	103
6.3 Materials and methods.....	104
6.3.1 Sample Preparation	104
6.3.2 Sample Characterization	105
6.3.3 Methods.....	105
6.4 Results	107
6.4.1 Chemical Composition.....	107
6.4.2 Water Vapor Desorption Isotherms.....	108
6.4.3 XRD Profile Modeling.....	110
6.4.3.1 OH-Hydr	112
6.4.3.2 F-Hydr.....	115
6.4.3.3 F-HT.....	118
6.5 Discussion	121
6.5.1 Evolution of Smectite Hydration.....	121
6.5.2 Dehydration Mechanism	123
6.5.3 Content and Organization of Interlayer H ₂ O	125
6.5.3.1 Mono-Hydrated Smectite Layers	126
6.5.3.2 Bi-Hydrated Smectite Layers.....	129
6.6 Conclusions.....	131
6.6.1 Acknowledgments.....	132
 7 SIMULATION GCMC D'ECHANTILLONS D'HECTORITES HYDROXYLEES ET FLUOREES.....	 133
7.1 Modélisation GCMC d'Hectorite.....	133
7.2 Résultats	135
7.2.1 Hectorite OH	135
7.2.1.1 Monohydraté.....	136
7.2.1.2 Bihydraté	138
7.2.2 Hectorite F	140

7.3 Discussion.....	140
7.3.1 Hectorite OH	140
7.3.1.1 Etat monohydraté.....	141
7.3.1.2 Etat bihydraté.....	142
7.3.2 Conclusion.....	143
7.3.3 Hectorite F	144
7.3.3.1 Etat monohydraté.....	144
7.3.3.2 Confrontation à l'expérimental.....	147
7.4 Conclusion	149
8 CONCLUSION - PERSPECTIVES	151
9 ANNEXES.....	158
9.1 Annexes du chapitre 5.....	159
9.2 Paramètres de simulation GCMC Hectorite fluorée	161
9.3 Description et modélisation des échantillons d'hectorites fluorées de charges 1.0 et 1.4 par maille.....	163
9.3.1 Hect-1.0-F.....	163
9.3.2 Hect-1.4F.	167
10 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	171

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Représentation d'une maille cubique dans un cristal de CaF_2	9
Figure 2-2 Exemples d'indices de Miller d'un plan (200) à gauche et (020) à droite	10
Figure 2-3 Représentation d'un tétraèdre de silicium (à gauche) et d'une couche tétraédrique (à droite) selon c^*	11
Figure 2-4 Vue de la couche tétraédrique selon l'axe (a,b). « CV » décrit la cavité ditrigonale et l'angle alpha prend en compte le mouvement rotationnel de la maille pseudo hexagonale de la couche tétraédrique.....	12
Figure 2-5 Représentation d'un octaèdre (à gauche) et d'une couche octaédrique (à droite) – projection selon a	13
Figure 2-6 Feuillelet dioctaédrique (à gauche) et feuillelet trioctaédrique (à droite) avec une représentation des configurations des groupements OH Cis- et trans-vacant. – représentation selon (a,b)	13
Figure 2-7 Vue de deux feuillets de type TO et d'un espace interfoliaire	14
Figure 2-8 Argile de type TOT (à gauche) et TOT O (à droite)	15
Figure 2-9 Illustration des différentes distances basales des états d'hydratation des smectites en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, d'après (Meunier 2005)	17
Figure 2-10 Types d'empilement de feuillets.....	20
Figure 3-1 A gauche : schéma illustrant la loi de Bragg (les points noirs représentent les atomes des plans). A droite : illustration du phénomène d'interférence constructive et destructive.	21
Figure 3-2 Désordres du premier et du second type. a) Une seule structure monodimensionnelle idéale; b) Désordre du premier type. Les variations de la position atomique autour de la position théorique; c) Désordre du second type. Variation de la position atomique par translation (Hubert 2008)	24
Figure 3-3 a) Relation entre la probabilité d'occurrence d'un feuillelet B à la suite d'un feuillelet A en fonction de la proportion de feuillets de type A. b) Type d'empilement déduit en fonction des paramètres reportés sur le diagramme : a) série ordonnée, b) aléatoire et c) mélange physique.....	25
Figure 3-4 Exemple de diffractogramme expérimentale d'une hectorite hydroxylée acquis à 46% RH. L'ensemble des paramètres utilisés (tableau sur la figure) pour modéliser le profil expérimental seront décrit au long de cet exemple.....	26
Figure 3-5 Représentation à une dimension d'une hectorite OH et des facteurs de structure pour un échantillon d'illite, de smectite 0W, 1W et 2W d'après Hubert (2008)	28
Figure 3-6 Représentation graphique de l'état d'hydratation dans une hectorite via modélisation de diffraction des rayons X. Les couleurs gris, bleu clair et bleu foncé représentent respectivement les feuillets de type 0, 1 et 2W. Chaque ligne représente ainsi un feuillelet avec son état d'hydratation propre. La configuration ici considérée est extraite du modèle « Exemple de modélisation de diffractogramme de rayons X » et basée sur 300 feuillets repartis en 3 phases (comme ci-dessus)...	30
Figure 3-7 Potentiel interatomique en fonction de la distance de deux particules.	45
Figure 4-1 Simulation box for Grand Canonical Monte Carlo simulation of 3W Ca-SWy montmorillonite. The rigid box encompasses 6×4 unit cells along the a and b directions, respectively, and three interlayers. The layer-to-layer distance is constrained by experimental d001 values. During simulations, the clay box is equilibrated with a water vapor reservoir set at 98% RH. Water molecules can enter or exit the interlayer spaces and all interlayer species (H_2O molecules and cations) can move to reach an equilibrated state.....	55
Figure 4-2 Interlayer configurations deduced from GCMC simulations. (a) Atomic density profiles of hydrogen (dotted line), oxygen (solid line), and cations (bold solid line). (b) Electron density profiles for H_2O (solid line) and cations (bold solid line). (c) Comparison between electron density profiles of interlayer H_2O from GCMC simulations (gray solid line) and the approximation by discrete planes of H_2O molecules (dotted line). The solid line sums up the contributions of the different planes for the latter model. (d) Comparison between electron density profiles of interlayer cations from GCMC	

simulations (gray solid line) and the approximation by discrete planes of cations (dotted line). The solid line sums up the contributions of the different planes for the latter model.	57
Figure 4-3 Experimental and calculated XRD patterns of 3W montmorillonite. Experimental patterns are shown as solid circles whereas calculated profiles generated from (a) GCMC simulations or (b) simplified interlayer models (see text for details) are shown as gray solid lines. Vertical gray bars indicate the scaling up of the high-angle region intensities with respect to the 2-6° 2 θ region. Difference plots are shown at the bottom of the figure and display reflections from accessory minerals.....	58
Figure 4-4 Sensitivity tests of calculated XRD profiles to the interlayer configuration for Mg-SWy. (a) Influence of the interlayer H ₂ O content. The GCMC optimized H ₂ O content was varied by $\pm 10\%$ (Table 4-2). (b) Influence of the z-coordinates of H ₂ O molecules. The distribution profile of interlayer H ₂ O shown in Figure 2a was stretched along the z-axis to shift the two discrete and sharp maxima at ~ 2.7 Å from the 2:1 layer by 0.1 Å. Arrows indicate significant misfits between experimental and calculated intensities. Others labels and notations as in Figure 3.	61
Figure 4-5 GCMC computed radial distribution function [gcat-O(r) – solid line] and associated number of H ₂ O molecules around interlayer cations [N(r) – gray solid line].....	63
Figure 4-6 Atomic density profiles for the different type of interlayer H ₂ O molecules. (a) H ₂ O molecules from the first hydration shell are shown in black, whereas H ₂ O molecules filling the interlayer space appear in gray. (b) H ₂ O molecules from the first and second hydration shells are shown in black, H ₂ O molecules filling the interlayer space appear in gray. Oxygen, hydrogen, and cations are shown as solid, dotted and bold solid lines, respectively.	65
Figure 4-7 Snapshots of the GCMC computed configuration of H ₂ O molecules from the cation first hydration shell in 3W smectite. Each configuration is shown in projection along the b- and c-axes (top and bottom, respectively). H ₂ O molecules not from 1HS are shown as sticks to highlight cation first hydration shell polyhedra (in gray).	66
Figure 4-8 Snapshots of the GCMC computed configuration of H ₂ O molecules from the cation second hydration shell in 3W smectite. Projections and patterns as in Figure 4-7.	67
Figure 4-9 Distance from interlayer cation to the surface of the 2:1 layer in 3W smectite as a function of the cation ionic potential (valence over ionic radius ratio). Ionic radii considered are listed in Table 4-2	70
Figure 5-1 Water content as a function of relative humidity for saponite samples along the water vapor desorption isotherm. Solid and dashed lines indicate OH and F saponites, respectively, whereas layer charge deficit is color-coded, with purple, blue, green, orange, red, and brown lines corresponding to 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0, and 3.0 charge per O ₂₀ (OH,F) ₄ . Sap-0.8-OH, Sap-1.0-OH, Sap-1.2-OH, and Sap-1.4-OH isotherms from (Michot et al., 2005).	80
Figure 5-2 Comparison between experimental and calculated XRD patterns for (A) Sap-1.2-OH and (B) Sap-2.0-OH. Experimental and calculated XRD patterns are shown as crosses and solid lines, respectively. Difference plots are shown at the bottom of the figure. The vertical gray bars indicate a modified scale factor for high-angle regions compared to the 2-10° 2 θ angular range. The goodness of fit parameter R _p is indicated for each pattern.....	86
Figure 5-3 Comparison between experimental and calculated XRD patterns for (A) Sap-1.0-F and (B) Sap-2.0-F. Patterns as for Figure 5-2.....	87
Figure 5-4 . Evolution of the layer-to-layer distance as a function of interlayer water content for (A, B) bi- and (C, D) mono-hydrated 2W layers. The number of interlayer H ₂ O molecules is normalized to O ₂₀ (OH,F) ₄ (A, C) or to the number of interlayer cations (B, D). Color code as in Figure XX1.....	89
Figure 5-5 Electronic density profiles within saponite interlayers determined from XRD modeling at ~ 20 and $\sim 90\%$ RH (1W and 2W interlayers, respectively). Dashed lines indicate basal surfaces of the 2:1 layers. Positions are given relative to the basal layer oxygen atoms at the bottom of the 2:1 layer....	91
Figure 5-6 Comparison of the H ₂ O contents determined from vapor sorption isotherms (and used for XRD modeling) and from GCMC simulations. Solid and dotted lines represent a 1:1 agreement and a $\pm 10\%$ departure from the 1:1 line.	93

Figure 5-7 Atomic density profiles for the different interlayer species in mono and bi-hydrated states. Profiles for oxygen, hydrogen, and sodium are represented in blue, red, and black, respectively. Atomic densities are given for one of the 40 equivalent divisions of saponite interlayers. Positions are given relative to the basal layer oxygen atoms at the bottom of the 2:1 layer.	94
Figure 5-8 Relative proportion of H ₂ O molecule belonging to cations 1st hydration shell (1HS) as a function of the layer charge. Proportions are determined from GCMC simulations for mono- and bi-hydrated layers considering a maximum Na-H ₂ O distance of 3.0 Å (see text for details).....	95
Figure 5-9 Voronoï distribution of interlayer cations within smectite interlayers. (A) examples computed for (1) segregated, (2) random, and (3) ordered interlayer cation distributions. (B) Distribution of the Voronoï cells surface area around interlayer cations as a function of layer charge. Distributions are computed within the ab plane for 1W saponite interlayers. Results from GCMC simulated (300 interlayers × 6 × 4 unit cells) and from randomly generated (300 interlayers × 6 × 4 unit cells) interlayers are shown as open and blue box plots limited by the 25th below and the 75th above percentile. The red line indicates the median. Upper and lower limits are calculated as 1.5 × interquartile range above the 75th percentile and below the 25th percentile, respectively. The ordered distribution is computed as the average interlayer surface area occupied by interlayer cations.	98
Figure 6-1 Smectite water content (Q _{ads}) as a function of relative humidity. Solid lines were obtained from water vapor desorption isotherms, whereas dots represent H ₂ O contents used for XRD profile modeling. Blue, purple, and red patterns represent OH-Hydr, F-Hydr, and F-HT samples, respectively.....	109
Figure 6-2 Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of relative humidity for OH-Hydr. Experimental and calculated XRD patterns are shown as crosses and solid lines, respectively. Difference plots are shown at the bottom of the figure. The vertical gray bars indicate a modified scale factor for the high-angle regions compared to the 2-10° 2θ angular range. The goodness of fit parameter R _p is indicated for each pattern.....	114
Figure 6-3 Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of RH for F-Hydr. Patterns as for Figure 2. Diffraction lines from quartz (SiO ₂), sellaite (MgF ₂), and enstatite (MgSiO ₃) impurities are indicated as Qz, Se, and En, respectively.....	117
Figure 6-4 Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of RH F-HT. Patterns as for Figures 7-2.....	120
Figure 6-5 Evolution of the relative contribution of the different layer types (summing up all contributions to the diffracted intensity) along water vapor desorption isotherms for (a) OH-Hydr, (b) F-Hydr, and (c) F-HT. Blue, purple, orange, and red patterns represent 3W, 2W, 1W, and 0W layers, respectively. The error on RH was estimated to be ±2%, that on layer abundance was considered to vary linearly from ±2% when the relative proportion of a given layer is 100 or 0%, to ±5% when this layer accounts for 50% of the total layers.....	123
Figure 6-6 Segregation index (see text for details) of the main layer type as a function of RH along the desorption isotherm. Patterns as in Figure 1.	125
Figure 6-7 Evolution of the layer-to-layer distance as a function of interlayer water content for mono-hydrated layers. The number of interlayer H ₂ O molecules is normalized to O ₂₀ (OH,F) ₄ (a) or to the number of interlayer cations (b). Results obtained on S-Na _{0.8} and S-Na _{1.4} by Ferrage et al.(Ferrage et al., 2010) are shown as blue and yellow triangles, respectively. Other patterns as in Figure 1.....	127
Figure 6-8 Evolution of the Debye-Waller parameter (B _{wat}) and of the related FWHM of interlayer H ₂ O molecules positional distribution as a function of relative humidity. Patterns as in Figure 1.....	129
Figure 6-9 Evolution of the layer-to-layer distance as a function of interlayer water content for bi-hydrated layers. The number of interlayer H ₂ O molecules is normalized to O ₂₀ (OH,F) ₄ (a) or to the number of interlayer cations (b). Patterns as in Figure 7.....	130
Figure 7-1 Profils de densité atomique extraits des simulations GCMC pour le set de paramètres Lennard Jones Mg1.05 et Mg1.36. Les lignes de couleur rouge, bleue et verte correspondent respectivement aux hydrogènes, oxygènes et cations.	137

Figure 7-2 Profils de densité atomique extraits des simulations GCMC pour le set de paramètres Lennard Jones Mg1.05 et Mg1.36. Les lignes de couleur rouge, bleue et verte correspondent respectivement aux hydrogènes, oxygènes et cations.....	139
Figure 7-3 Relation entre la quantité d'eau par maille issue des simulations GCMC pour les échantillons Mg1.36 et leur charge octaédrique respective 1W.	141
Figure 7-4 Diffractogrammes expérimentaux d'hectorite-OH à 28 et 80%RH en point noir. Les lignes rouges représentent les diffractogrammes simulés tirés des profils de densité électronique pour Mg1.05_1/Mg1.36_6 en 1W et 2W. Les barres grisées représentent le facteur de multiplication. Les différences entre données expérimentales et données simulées sont représentées sous les diffractogrammes.....	143
Figure 7-5 Résultats des quantités d'eau par maille extraites des simulations GCMC pour l'hectorite fluorée en fonction de la charge de l'octaèdre. Les marqueurs ronds et triangulaires servent à repérer les simulations pour un magnésium de charge 1.05 et 1.36 ^e respectivement. Les couleurs sont attribuées en fonction de la charge du groupement fluor considéré.....	145
Figure 7-6 Quantité d'eau par maille extraite des simulations GCMC pour le set de données Table 7-4, en considérant une modification du shift des feuillettes ou un rayon d'oxygène différent.....	146
Figure 7-7 Représentation d'un interfoliaire monohydraté de fluorohectorite dans le plan (a, b) avec les paramètres de simulation extraits de la Table 7-4	147
Figure 7-8 Comparaison des diffractogrammes expérimentaux 1W et 2W d'une fluorohectorite avec les diffractogrammes modélisés tirés des configurations interfoliaires des simulations GCMC Table 7-4 avec un rayon d'oxygène de 4.0Å.....	148
Figure 7-9 Comparaison des densités électroniques des espèces interfoliaires extraites de la simulation GCMC Table 7-4 avec un rayon d'oxygène de 4.0Å avec la modélisation de diffractogrammes de rayons X extraits du chapitre 6.	149
Figure 8-1 Croisement valide entre modélisation GCMC et modélisation DRX et Neutron par Ferrage et al (2011)	152
Figure 8-2 Comparaison entre les profils de densités électroniques extraits des simulations GCMC et DRX du chapitre 5.	152
Figure 8-3 Comparaison entre profils extraits des simulations GCMC (gris) et des modélisations DRX (noir).....	153
Figure 8-4 Schéma illustrant l'influence de différents paramètres cristallochimiques des smectites et leur impact sur l'évolution de la structuration des espèces interfoliaires.....	157
Figure 9-1 GCMC computed radial distribution function [gNa-O(r) – solid line] and associated number of H2O molecules around interlayer Na ⁺ cations [N(r) –solid gray line] for 1W saponites of variable charge.....	159
Figure 9-2 GCMC computed radial distribution function [gNa-O(r) – solid line] and associated number of H2O molecules around interlayer Na ⁺ cations [N(r) –solid gray line] for 2W layers of variable charge.	160

LISTE DES TABLES

Table 2-1 Paramètres, polyèdres et systèmes cristallins correspondants.....	10
Table 3-1 Exemple de paramètres du champ de force ClayFF	46
Table 4-1 Experimental parameters of 3W montmorillonite	53
Table 4-2 Content and local environment of interlayer H ₂ O molecules from the first (1HS) and second (2HS) cation hydration shells deduced from GCMC simulations.....	56
Table 4-3 Structural parameters of the different planes of interlayer species approximating the atomic density functions derived from GCMC simulations.	70
Table 4-4 Simplified interlayer structure model allowing XRD simulation of 3W smectite.....	71
Table 5-1 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-1.2-OH as a function of relative humidity.....	81
Table 5-2 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-1.0-F as a function of relative humidity.....	82
Table 5-3 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-3.0-F as a function of relative humidity.....	83
Table 5-4 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-3.0-F as a function of relative humidity.....	84
Table 6-1 Composition Determined by PIGE-PIXE for the Hectorites Samples (a, weight %), and Deduced Structural Formulae (b, per O ₂₀ (OH,F) ₄ , see text for details).....	108
Table 6-2 Structural Parameters Used to Fit Experimental XRD Patterns of OH-Hydr as a Function of Relative Humidity.	110
Table 6-3 Structural parameters used to reproduce experimental patterns of F-Hydr as a function of RH.	111
Table 6-4 Structural parameters used to reproduce experimental patterns of F-HT as a function of RH..	112
Table 7-1 Paramètres de charge du champ de force ClayFF	134
Table 7-2 Paramètres Lennard-Jones utilisés pour la simulation GCMC d'hectorite hydroxylée.....	136
Table 7-3 Quantités d'eau (mmol/g) extraites des résultats des simulations GCMC en mono et bi-hydraté	136
Table 7-4 Paramètre de charge partielle simulant les quantités d'H ₂ O par maille les plus basses pour une hectorite fluorée	145
Table 9-1 Paramètres de simulation utilisés pour les simulations d'hectorites fluorées.	162

1 INTRODUCTION

σμήχω « smêchô » ou frotter, nettoyer est l'origine grecque du mot smectite. Par déformation, le mot s'est ensuite transformé en σμηκτις Γῆ « smêktis Gê », la terre qui nettoie. Les grecs avaient cerné certaines propriétés de ce matériau et s'en servaient déjà pour dégraisser leurs étoffes (Morin 1809). Trois mille ans plus tard, les problématiques auxquelles ces minéraux contribuent à répondre sont beaucoup plus vastes. L'étude des argiles trouve son origine au XIX^{ème} siècle (Velde and Meunier 2008). A cette époque, toute fraction minérale présentant une taille inférieure à 2µm, et dont l'identification était impossible au microscope optique, avait l'appellation « argile ». On y retrouvait entre autres des silicates, des carbonates et des oxydes. Ce n'est qu'au milieu des années trente que l'apparition de la science consacrée aux minéraux argileux ou « argilologie » a connu un réel essor (Bergaya 2013). Au cours de ces années, l'argile prend le sens de « minéral lamellaire de la famille des phyllosilicates ». Dès lors, de nombreux champs d'étude se sont focalisés sur la compréhension de ces espèces. Les différentes terminologies et distinctions du terme « argile » sont ainsi héritées des études effectuées par des minéralogistes, céramistes, chimistes, physiciens, biologistes...

Dans cette thèse, nous entendrons par « argile » l'ensemble des minéraux appartenant au groupe des phyllosilicates aussi appelés minéraux argileux et ce, quelle que soit leur taille. Cette vaste famille de minéraux s'étend du talc au mica en passant par les chlorites. Les smectites s'incluent également dans cette famille, où elles représentent un sous-groupe entier. On les définit comme des minéraux lamellaires constitués de deux couches de tétraèdres (Si, Al) enfermant une couche octaédrique (Mg, Al, Li etc.). Les smectites sont caractérisées par leur petite taille entraînant d'importantes surfaces spécifiques, leur abondance, leur porosité ainsi que leurs propriétés de charges. Les substitutions isomorphiques au sein de la couche tétraédrique et/ou octaédrique entraînent un déficit permanent de charge de l'édifice cristallin. Par définition, les

smectites présentent la capacité de pouvoir échanger molécules d'eau et cations avec leur milieu. Cette dernière est estimée par la capacité d'échange cationique ou CEC, exprimée en milliéquivalent par gramme. Les smectites les plus réactives peuvent ainsi présenter des CEC de l'ordre de 120Meq/g. Des substitutions anioniques peuvent également avoir lieu. Les groupements hydroxylés présents sur la couche octaédrique peuvent ainsi être substitués par du fluor, du chlore ou encore du soufre. Les smectites ont la particularité de se former partout à la surface du globe. Le démantèlement des roches, verres volcaniques, par l'activité météorique ou l'action du couvert végétal (Velde and Meunier 2008) sont autant de facteurs permettant la nucléation de ces minéraux. La chimie des minéraux nucléés est le résultat combiné de la nature chimique des roches et des conditions du milieu (pH, température, pression...). On retrouve ainsi les smectites en grande quantité lors de la pédogenèse ou dans des formations géologiques héritées des différents processus évoqués. On parle de bentonite pour évoquer les roches à composante smectitique (montmorillonite) majoritaire. Les roches bentonitiques, et par conséquent les smectites, se retrouvent au cœur des questions environnementales et sociétales, ces minéraux apportant une réponse potentielle au contrôle et à la gestion des déchets (Eisenhour and Brown 2009). Ce choix est motivé par leur forte capacité de sorption doublée d'une conductivité hydraulique faible. Elles sont largement utilisées dans le cadre du nettoyage et l'adsorption de fuites bénignes dans le domaine industriel. Elles sont mises en forme dans des géotextiles, barrières ouvragées, afin de prévenir les éventuels départs de polluants et de métaux lourds dans les déchets ménagers, industriels et miniers (Gates et al. 2009). Récemment les problématiques de stockage et de gestion des déchets radioactifs ont également fait appel aux propriétés des bentonites. Ainsi, l'enfouissement envisagé des déchets radioactifs verrait, comme barrière ultime contre la dispersion des polluants dans le milieu naturel, l'encaissant géologique in-situ à composante bentonitique doublé d'une barrière ouvragée formée de ce même matériau (Andra 2001a, 2001b). La compréhension fine de la dynamique et de la structure des espèces mobiles dans l'interfoliaire des smectites, en perpétuelle interaction avec l'environnement, se pose comme une problématique majeure des sciences des argiles du XXème siècle, et ce, afin de pouvoir comprendre, maîtriser et prédire les réactions de ce matériau. En effet, Dans des conditions non saturées en eau, plus de 80% de l'eau présente dans les bentonites se trouvent dans l'espace interfoliaire des smectites.

Cette thèse ambitionne donc de décrire structure et organisation des espèces présentes au sein de l'interfoliaire des smectites. Cette thématique a suscité l'intérêt de la communauté scientifique depuis plus d'un demi-siècle et se retrouve fortement corrélée aux études et développements via la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique est en effet l'un des premiers et principaux outils de caractérisation des structures cristallines. Ainsi, au début des années trente, (Hendricks and Fry 1930) montrent la nature cristalline de la montmorillonite d'un sol par DRX. C'est trois années plus tard que Hofmann et al. (1933) mettent en exergue la présence d'eau « liquide » entre les couches cristallines. En effet, ils observèrent le déplacement des raies de diffraction $hk0$ et $00l$ d'échantillons de montmorillonites soumis à la déshydratation. Le seul mouvement des raies $00l$ leur permet de déduire que l'intercalation d'eau « liquide » entre les couches cristallines était responsable du dégonflement de l'édifice cristallin et par conséquent de la migration des raies $00l$. De plus, les distances basales à l'état sec observées leur permettent de déduire la structure en TOT à 6.6 Å. Cette hydratation est apparue initialement comme un processus graduel avec l'incorporation de n molécules d'eau (Nagelschmidt 1936). La discrétisation des états d'hydratation est formulée par Bradley et al. (1937). Ces auteurs observent le déplacement de la raie 001 en fonction de l'humidité et notent également que ce déplacement se fait discrètement par paliers de $\sim 3\text{Å}$. L'augmentation de la maille selon c^* est ainsi décrite par la présence « d'états d'hydratation discrets et définis » à 9.6, 12.4, 15.4, 18.4 et 21.4 Å. L'étude de Hendricks and Jefferson (1938) pose les bases des études à venir en matière d'hydratation des smectites. En effet, ces derniers rationalisent le modèle d'hydratation en couches en considérant une structure d'eau sous la forme d'un réseau hexagonal plan composé de 4 molécules d'eau par maille. De plus, ils entrevoient les hétérogénéités d'hydratation en considérant la position de la raie 001 comme pouvant être « apparente à une position intermédiaire » dans le cas d'un cristal composé de feuillets avec différents états d'hydratation. Ainsi, cette étude réconcilie les visions d'hydratations graduelle (Hofmann et al. 1933; Nagelschmidt 1936) et séquentielle (Bradley et al. 1937) jusqu'alors toujours controversées. Il faut attendre Hendricks et al. (1940) pour voir les premiers consensus sur les positions des cations. Leur étude couplée DRX/analyses thermiques d'échantillons de montmorillonite saturée à différentes humidités et avec différents cations a permis de montrer que la nature du cation contrôlait la température de désorption d'eau, en lien avec un mouvement systématique

de la raie 001. Ce faisant, il démontrait la position interfoliaire des cations ainsi que leur contrôle sur l'espacement interfoliaire. Les dix années qui suivent ces premières descriptions mettent l'accent sur la compréhension des hétérogénéités structurales au sein de ces minéraux ainsi que sur la compréhension du processus d'hydratation. Ainsi Mering (1946) énonce un processus d'hydratation initié sur les surfaces externes des particules suivies des espèces interfoliaires de façon plus ou moins hétérogène. Les années suivantes se focalisent sur l'analyse du gonflement cristallin en fonction de l'humidité relative (Glaeser and Mering 1954; Glaeser and Mering 1968). En parallèle, le développement théorique du calcul des raies hkl (Hendricks and Teller 1942; Jagodzinski 1949; Brindley and Mering 1951; Kakinoki and Komura 1952; MacEwan 1958) ou 00l (Mering 1949) pour des structures défectueuses apparaît, sur la base d'un formalisme matriciel (Drits and Tchoubar 1990; Sakharov and Lanson 2013). Finalement, le développement de la modélisation numérique a conduit au développement de plusieurs programmes de calculs : ASN (Sakharov et al. 1982), NEWMOD (Reynolds 1985), Sybilla (Aplin et al. 2006). Les travaux basés sur la modélisation des raies 00l de diffraction des rayons X jusqu'au début des années 2000 (Cases et al. 1992; Berend et al. 1995; Cuadros 1997) ont cependant reposé essentiellement sur la comparaison de l'allure générale du diffractogramme et de la reproduction des positions des raies 00l. Une telle approche ne prenait que partiellement en compte les intensités relatives des différentes raies et les codes de calculs ne comprenaient qu'une seule structure interstratifiée pour laquelle les feuillets hydratés ont une épaisseur et une quantité d'eau constantes, quelle que soit l'humidité. Les travaux de Ferrage et al (2005a, 2005b) ont permis de reproduire les diffractogrammes expérimentaux sur la base de calculs du programme ASN. Plusieurs structures interstratifiées sont ici prises en compte, permettant de rendre compte de l'hétérogénéité intrinsèque des échantillons étudiés. Par ce biais, une modélisation fine des espèces interfoliaires est aujourd'hui possible. Cette thèse se place dans la prolongation de cette méthodologie qui sera rappelée dans le Chapitre 2. Au-delà de la modélisation de diffractogramme de rayons X des raies 00l, qui offre une vision de l'espace interfoliaire selon l'axe c^* , nous comparerons également ces résultats à la simulation moléculaire. En effet, la modélisation moléculaire s'avère un outil précieux pour rendre compte à un niveau atomique des propriétés des minéraux argileux. On distingue les études effectuées en Monte-Carlo (MC, simulation discrète de configurations satisfaisantes l'équilibre thermodynamique) ou en dynamique moléculaire

(DM, simulation prenant en compte le mouvement des particules) ayant chacune traité de la structuration et du gonflement interlamellaire durant les vingt-cinq dernières années (Skipper et al. 1989; Delville 1991; Skipper et al. 1991; Delville 1992; Chang et al. 1995; Delville 1995; Skipper et al. 1995; Chang et al. 1997; Greathouse and Sposito 1998; Hartzell et al. 1998; Smith 1998; Greathouse et al. 2000). Quel que soit le type de modélisation utilisé, la présence d'un champ de force/charges partielles, prenant en compte les interactions interatomiques, est nécessaire pour mener à bien la simulation. Ainsi la recherche d'un champ de force général dans le cadre de la simulation eau-argiles a été, et reste, l'une des questions majeures de ce domaine de recherche, car il nécessite une bonne prise en compte du squelette minéral mais également des espèces solvatées au sein des interfoliaires. En effet, la simulation des minéraux argileux est par définition délicate car elle tend à reproduire les propriétés d'un matériau faiblement cristallin, hydraté, avec de grandes mailles élémentaires. C'est afin de répondre à ces différents problèmes, typiques des minéraux, que le champ de force ClayFF a été développé (Cygan et al. 2004). Ce dernier ne repose ainsi que sur des interactions non-liées entre les atomes (cf paragraphe 3.5.3). Tous les atomes sont représentés par des charges partielles, dérivées via les calculs de mécanique quantique. Les interactions métal-oxygènes sont prises en compte via un set de paramètres Lennard-Jones (LJ). Ce champ de force a été validé par la comparaison à des structures d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes avec les études de minimisation d'énergie expérimentales disponibles. Ces aspects en font l'un des champs de force les plus largement utilisés dans le cadre de la simulation eau-argile. Récemment Skelton et al. (2011) a montré que ClayFF est en accord avec les prédictions des calculs *ab initio* des simulations de DM de l'eau à la surface des plans (10⁻¹¹) du quartz. De plus, les études permettant la comparaison entre les simulations GCMC et les données expérimentales DRX/Diffraction neutron (Ferrage et al. 2011) ont montré une excellente description de la réalité des échantillons testés.

C'est dans la lignée de la modélisation des hétérogénéités d'hydratation par diffraction des rayons X potentiellement couplée à la simulation GCMC que s'inscrit cette thèse. Par ce biais, et via les techniques aujourd'hui solides, nous proposons une étude se focalisant sur les paramètres physico-chimiques des smectites et leurs influences sur les espèces interfoliaires, le but ultime étant la compréhension fine de ces espèces

lamellaires pour mieux répondre aux problématiques environnementales et sociétales qu'elles posent.

Les second et troisième chapitres feront un rappel sur la structure et la diversité des minéraux argileux et sur les techniques utilisées au sein de cette étude, respectivement. Dans ce troisième chapitre, on trouve la diffraction des rayons X, la simulation Monte-Carlo dans l'espace Grand Canonique mais aussi la synthèse de smectites. En effet, l'étude de milieu naturel est d'une complexité non négligeable lorsqu'il s'agit d'étudier des minéraux présents dans les sols. Extraire les propriétés intrinsèques des smectites s'avère délicat lorsqu'elles sont présentes dans des arrangements minéralogico-organiques complexes (Hubert et al. 2012). Pour pallier cette limitation, nous nous fonderons exclusivement sur des échantillons de synthèse. Ces espèces sont généralement pures et d'une cristallinité supérieure aux échantillons naturels (Hamilton and Henderson 1968; Breu et al. 2004), s'imposant comme des sujets d'étude de choix pour dériver les propriétés physico-chimiques de ces minéraux. Ces propriétés seront étudiées par le biais de la modélisation de diffractogramme des rayons X des raies 00l. Cette technique permet d'atteindre une vision monodimensionnelle, pertinente de l'organisation interfoliaire de composés lamellaires. Enfin, le croisement des résultats expérimentaux et des résultats de simulation GCMC permettra une analyse plus fine de structure, dans les trois dimensions de l'espace.

Le quatrième chapitre fait directement écho aux problématiques de compréhension de la structuration des espèces interfoliaires dans des milieux saturés en eau. Ce sont ces mêmes conditions que l'on constate lors des glissements de terrain liés à des couches argileuses ou lors des augmentations saisonnières d'humidité, entraînant une saturation des sols en eau et donc potentiellement une modification du comportement des argiles utilisées dans le stockage de déchets (Messing and Jarvis 1990; Shackelford and Daniel 1991a; Shackelford and Daniel 1991b; Melkior et al. 2007; Bittelli et al. 2012; Dominijanni and Manassero 2012). C'est également cette variation qui, dans le génie civil, génère l'aléa-dégonflement des minéraux argileux, entraînant des contraintes sur les infrastructures présentes. En effet, les propriétés structurales des smectites induisent une augmentation discontinue de l'espace interfoliaire. Les trois premiers états d'hydratation ont été largement étudiés tant du

point vu expérimental que de la simulation. Cependant, les milieux saturés en eau sont particulièrement méconnus, principalement à cause de la difficulté expérimentale à les stabiliser, et donc à acquérir des diffractogrammes correspondant à ces états proches de la saturation. Ainsi l'étude par diffraction des rayons X sur des échantillons saturés était quasiment proscrite jusqu'au développement récent des chambres environnementales à humidité relative contrôlée. D'un autre côté, les modèles structuraux présents actuellement dans la littérature expérimentale (Holmboe et al., 2012) ou de simulation (L. Tao et al., 2010; Tambach et al., 2004; Chang et al., 1995) n'ont pas atteint de consensus et un modèle global reste à décrire. C'est dans cette optique qu'une description de l'état 3W a été entreprise.

Le cinquième chapitre concerne finalement l'étude des propriétés d'hydratation en fonction de la charge, pour des localisations de charge tétraédrique. Il est bien connu que l'évolution de l'espacement des distances feuillets à feuillets, ainsi que les quantités d'eau sont intimement liées à la localisation, à la quantité de charge ainsi qu'à la nature du cation dans les smectites. En effet, ces minéraux sont naturellement électronégatifs. Cette électronégativité est sujette à variation dans des gammes qui ont servi de base à une partie de la définition du minéral. Ainsi, pour des smectites, on considère une charge X variant de $X=0.4$ à 1.2^e par maille. Nous étudierons alors sur un panel d'échantillons OH et F de charge allant de 0.6 à $2.0e$ et 1.0 - $3.0e$, respectivement via la modélisation de diffractogramme de rayons X ainsi que par la simulation GCMC.

Le sixième chapitre rend compte de l'impact du fluor sur l'organisation de l'eau interfoliaire. Nous l'avons vu, la bentonite est un matériau de choix pour prévenir ou retarder les possibles migrations de contaminants. Dans le cadre de l'étude des smectites, les techniques spectroscopiques (quasi-élastique ou diffusion inélastique des neutrons) ou dynamiques moléculaires ont été utilisées sur des échantillons de smectites fluorées (Malikova et al. 2005; Malikova et al. 2007; Marry et al. 2011) considérées alors comme des échantillons analogues aux échantillons hydroxylés, le fluor permettant de s'abstraire des groupements structuraux OH et d'améliorer la qualité des signaux spectroscopiques. Néanmoins des disparités importantes sont apparues sur les isothermes de désorption de vapeur d'eau entre échantillons hydroxylés (Ferrage et al. 2010) et fluorés (Malikova et al. 2007). Partant de ce constat, une étude par

modélisation des raies 00l des diffractogrammes de rayons X a été entreprise sur différents échantillons fluorés et hydroxylés de charge (octaédrique) et de cristallinité différentes.

Le septième chapitre offre finalement des pistes de réflexions sur la simulation GCMC des échantillons hydroxylés et fluorés de charge octaédrique étudiés au sein du troisième chapitre. La modélisation des espèces fluorées restant encore à ce jour imparfaite, nous proposerons ici des sets de charges atomiques partielles modifiées afin de pouvoir répondre aux différences d'hydratation vues sur les échantillons fluorés. Le but final de cette procédure est de fournir des sets de paramètres LJ et de charge permettant de reproduire les quantités et les distributions constatées expérimentalement.

Finalement l'ensemble des échantillons étudiés au sein de cette thèse tente de rendre compte, dans un premier temps, d'un état d'hydratation méconnu et dans un second temps, de comprendre l'influence des paramètres cristalochimiques tels que : la charge, sa localisation et les propriétés des groupements structuraux sur les propriétés d'hydratations à l'échelle atomique.

2 STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES MINÉRAUX ARGILEUX

2.1 Rappels de cristallographie

Les minéraux présentent une structure ordonnée, composée par la répétition périodique d'une maille élémentaire. Cette maille décrit la structure minimale nécessaire pour reconstruire la totalité du cristal, lorsqu'elle est dupliquée dans les trois directions de l'espace.

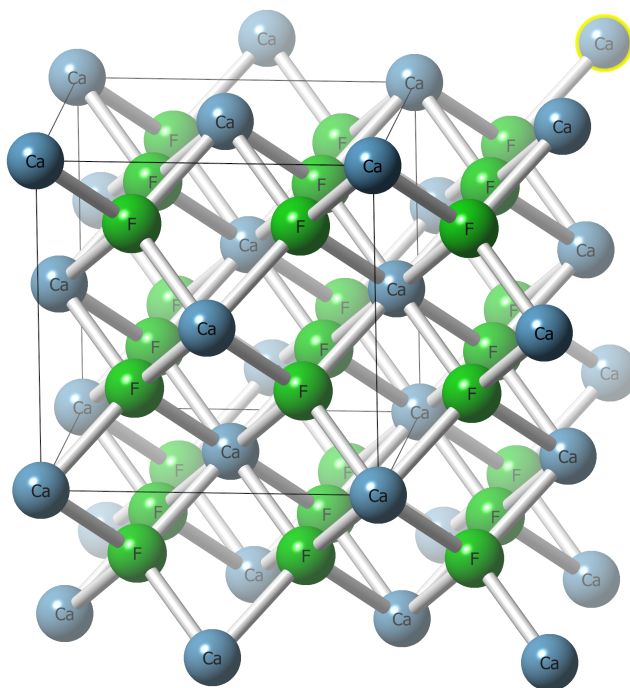


Figure 2-1 Représentation d'une maille cubique dans un cristal de CaF_2

2.1.1 Réseau 3D

Dans un espace à trois dimensions, on considère une origine (O) et trois vecteurs non colinéaires pour définir un repère. Les trois vecteurs **a**, **b** et **c** sont caractérisés par leur longueur et par les angles α , β et γ qu'ils décrivent. Compte tenu de ces six paramètres, il est possible de décrire sept systèmes cristallins :

Paramètres		Polyèdre	Système cristallin
$a \neq b \neq c$	α, β et γ quelconques	Parallélépipède quelconque	Triclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\pi/2$ γ quelconque	Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	Parallélépipède rectangle	Orthorhombique
$a = b = c$	$\alpha=\beta=\gamma$ quelconques	Rhomboèdre	Rhomboédrique
$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	Prisme droit à base carrée	Quadratique
$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	Prisme droit à base losange à $2\pi/3$	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	Cube	Cubique

Table 2-1 Paramètres, polyèdres et systèmes cristallins correspondants

Miller a introduit la représentation d'un réseau cristallin par un système de plans réticulaires associés. Tout plan passant par trois points non colinéaires est un plan réticulaire. Les indices de Miller représentent non seulement un plan mais l'ensemble des plans parallèles au plan spécifié. Un plan est repéré par trois entiers (hkl). Les indices sont proportionnels aux inverses des longueurs interceptées sur chaque axe par ce plan. Ainsi, dans le cas de la Figure 2-2, le plan (1) coupe la moitié de l'axe a et est parallèle aux axes b et c. Le plan est donc noté $h = \frac{1}{1/2} ; k = \frac{1}{\infty} ; l = \frac{1}{\infty} = (200)$

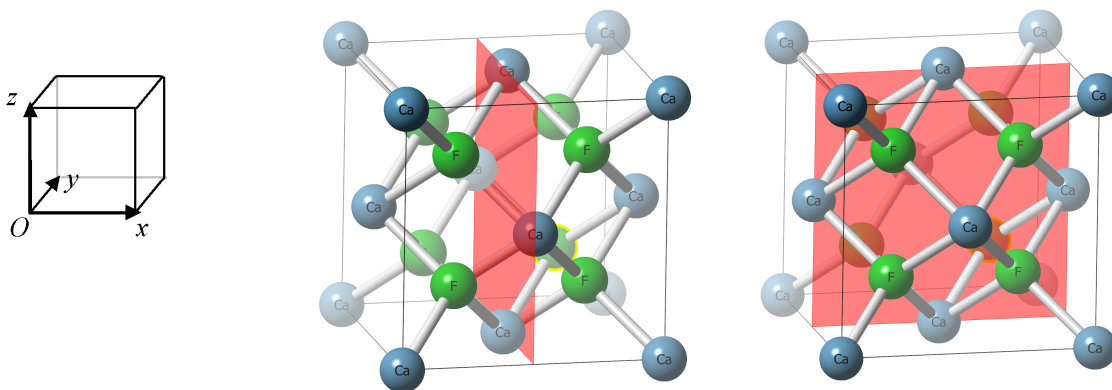


Figure 2-2 Exemples d'indices de Miller d'un plan (200) à gauche et (020) à droite

2.1.2 Le réseau réciproque

Le réseau réciproque est la transformée de Fourier du réseau direct. C'est l'espace de la diffraction. Les vecteurs unitaires du réseau réciproque sont notés a^* , b^* et c^* , formant les angles $\alpha^* = (b^*, c^*)$, $\beta^* = (c^*, a^*)$ et $\gamma^* = (a^*, b^*)$. Les vecteurs de base des réseaux directs et réciproques sont liés par plusieurs relations. L'axe a^* est perpendiculaire au plan (b,c), de même $b^* \perp (a,c)$ et $c^* \perp (a,b)$, quelle que soit la symétrie du cristal.

2.2 Le squelette de base des minéraux argileux

2.2.1 La couche tétraédrique

Les premiers efforts de définition et de classification des minéraux argileux furent entrepris au cours de l'International Soil Congress à Amsterdam en 1950 et reportés par Brindley et al. (1951). Cette classification a ensuite subi de nombreuses modifications, au fil des différents congrès nationaux et internationaux sur cette thématique. Finalement, c'est le Nomenclature Committee of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) établi en 1966 et composé de différents membres de groupes nationaux, qui fait office de référence en la matière.

Le squelette de base des minéraux argileux est défini ainsi : « Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués d'une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 avec T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction. Les couches tétraédriques sont liées dans la structure à des couches octaédriques ou à des groupes de cations coordonnés ou indépendants. » (Brindley and Pedro 1972). Plus récemment, la définition a été élargie : « le terme de minéraux argileux fait référence aux phyllosilicates et aux minéraux qui confèrent leur plasticité à l'argile et qui durcissent au séchage ou à la cuisson » (Guggenheim and Martin 1995). Il y est ainsi également défini le terme argile tel qu'un « matériau naturel composé majoritairement de minéraux de petite taille, généralement plastique en présence des quantités d'eau appropriées et qui durcit au séchage ou à la cuisson. Les argiles contiennent généralement des phyllosilicates, mais d'autres matériaux peuvent être présents et avec des caractéristiques semblables. Les phases associées dans les argiles peuvent inclure des minéraux qui n'influencent pas la plasticité ainsi que de la matière organique. »

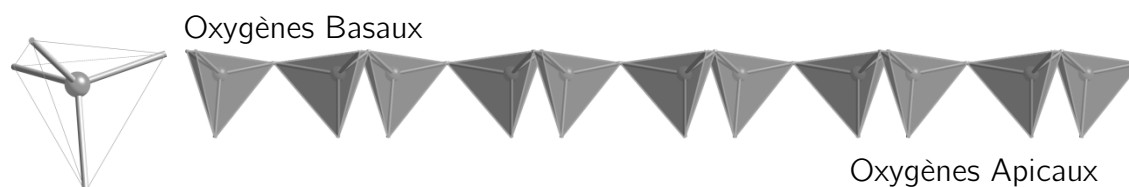


Figure 2-3 Représentation d'un tétraèdre de silicium (à gauche) et d'une couche tétraédrique (à droite) selon c*

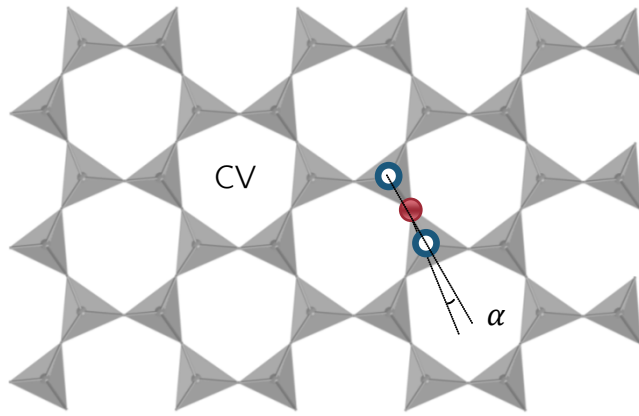


Figure 2-4 Vue de la couche tétraédrique selon l'axe (a,b). « CV » décrit la cavité ditrigonale et l'angle alpha prend en compte le mouvement rotationnel de la maille pseudo hexagonale de la couche tétraédrique.

Nous retiendrons que cette couche est formée d'une charpente de tétraèdres constitués d'un cation central (couramment Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+}), T, coordiné à quatre anions O^{2-} . Chaque tétraèdre partage trois oxygènes formant un réseau bidimensionnel pseudo-hexagonal selon l'axe (a, b). On distingue deux types d'oxygènes : les oxygènes apicaux (Ox_a) non partagés pointant dans une direction pseudo perpendiculaire au plan basal et les oxygènes basaux (Ox_b) tous liés dans un même plan (Figure 2-3).

La cavité ditrigonale (Figure 2-4) formée par l'arrangement des tétraèdres est sujette à des modifications de géométrie. En effet, les éventuelles différences de taille latérale entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique imposent une accommodation à la structure cristalline. Cette dernière se traduit par une rotation des tétraèdres adjacents dans le plan (a, b). On quantifie cette rotation ou « twist » (Bradley 1940; Radoslovitch 1962) par l'angle alpha formé par une droite recoupant deux atomes de silicium partagés et la droite recoupant l'un de ces deux atomes et leur oxygène commun. Cet angle est susceptible de varier, il est de l'ordre de $3-4^\circ$ dans les talcs et peut atteindre 23° dans certains micas durs. L'augmentation de la valeur de cet angle implique un basculement mécanique des tétraèdres qui s'éloignent de la coplanarité idéale. La couche prend alors un aspect ondulé.

2.2.2 La couche octaédrique

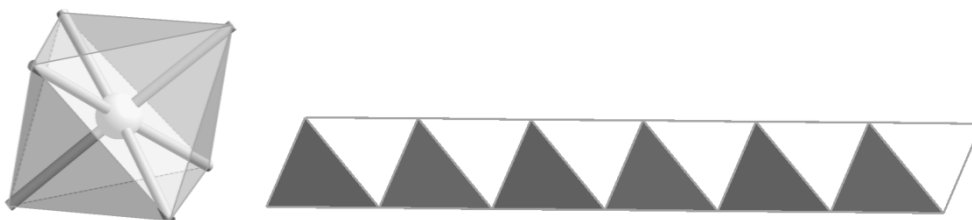


Figure 2-5 Représentation d'un octaèdre (à gauche) et d'une couche octaédrique (à droite) – projection selon a

L'unité de base formant cette couche se compose d'un octaèdre formé d'un cation central (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) en coordinence [6] avec des anions O^{2-} (Figure 2-5). La couche octaédrique à proprement parler est formée d'un pavage d'octaèdres reposant sur une face triangulaire et partageant leurs arêtes. La nature du cation central influence l'occupation des sites octaédriques. Pour une couche principalement constituée de cations divalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres, tous les octaèdres sont occupés, on parle de couche trioctaédrique. Dans le cas d'une couche majoritairement composée de cations trivalents, deux sites octaédriques sur trois sont occupés, la couche est dite dioctaédrique (Figure 2-6).

Les oxygènes apicaux de la couche tétraédrique viennent se connecter à la couche octaédrique en un plan commun. Le nombre d'oxygènes de la couche tétraédrique étant inférieur à ceux de la couche octaédrique, chaque oxygène non connecté de cette dernière se retrouve ainsi doté d'un proton pour former un groupement OH. Deux types de configurations en fonction de la position des groupements OH sont alors possibles : les sites cis (2/3 des sites) qui sont liés aux groupements OH par des sommets de la base carré de l'octaèdre et les sites trans qui sont reliés à ces groupements par les deux sommets non-coplanaires à la base carrée. Un site octaédrique trans sera noté de type M1 et un site cis de type M2. Si l'octaèdre vacant de la couche dioctaédrique est situé dans un site cis, cette couche sera dite cis-vacante. A l'inverse on parlera d'un site site trans-vacant (Figure 2-6).

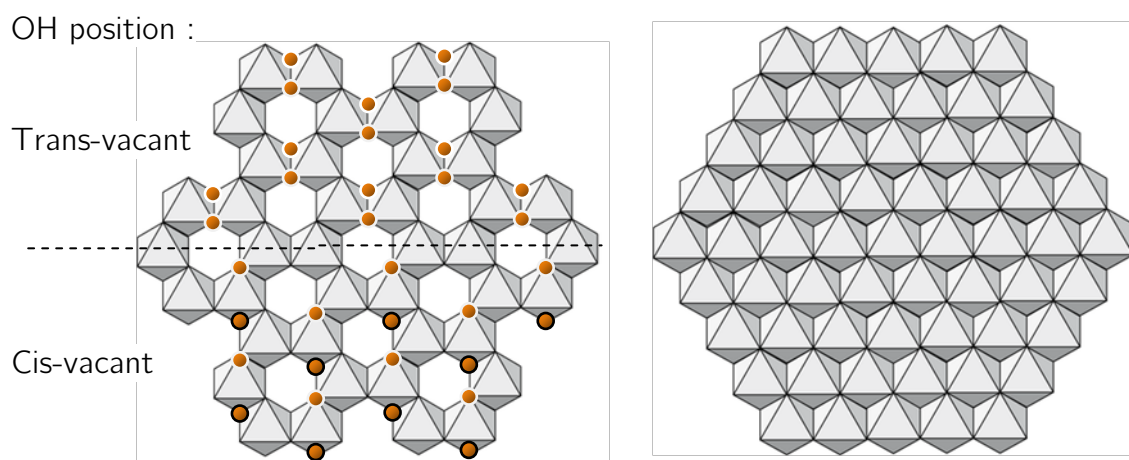


Figure 2-6 Feuillet dioctaédrique (à gauche) et feuillet trioctaédrique (à droite) avec une représentation des configurations des groupements OH Cis- et trans-vacant. – représentation selon (a,b)

2.3 Types de feuillets

A partir de l'empilement tridimensionnel de ces deux types de couches et d'un espace interfoliaire, trois types de feuillets sont obtenus :

- Les feuillets de type 1:1 ou TO

Ils sont formés par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La maille élémentaire a pour base de calcul : $O_{10}(OH)_8$ avec six sites octaédriques (quatre -cis et deux -trans) et quatre sites tétraédriques. Les oxygènes octaédriques constituant le plan basal, non liés aux tétraèdres, se retrouvent entièrement protonés.

L'épaisseur du feuillet 1:1 selon l'axe c^* est d'environ $4.30\text{\AA}$. L'ensemble de la maille présente une épaisseur totale avoisinant $7.2\text{\AA}$.

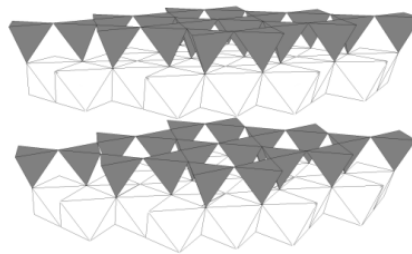


Figure 2-7 Vue de deux feuillets de type TO et d'un espace interfoliaire

- Les feuillets de type 2:1 ou TOT

Dans ces feuillets, deux couches de tétraèdres encadrent une couche octaédrique. Sur une base $O_{20}(OH)_4$ la maille est constituée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. Dans ce cas, l'épaisseur du feuillet est de l'ordre de $6.6\text{\AA}$.

Lorsque la charge électrique des anions de la charpente du feuillet est entièrement compensée par celle des cations en position tétraédrique et/ou octaédrique, la charge du feuillet est nulle. Dans certains cas, les substitutions isomorphiques pouvant avoir lieu au sein de la couche tétraédrique et/ou octaédrique entre deux cations de rayons proches induisent une électronégativité permanente de l'édifice cristallin. Cette négativité de charge est alors compensée par l'incorporation d'un feuillet octaédrique supplémentaire dans l'interfoliaire ou par l'incorporation de cations. Dans le premier cas, on parle alors de feuillets de type 2:1:1 ou TOT O. L'interfoliaire est alors comblé par une couche octaédrique de type brucite $Mg(OH)_2$ ou gibbsite $Al(OH)_3$ sans sommet commun avec le feuillet TOT. Cet arrangement décrit la famille des chlorites où la maille standard a une base $O_{20}(OH)_{16}$ avec six sites octaédriques supplémentaires par rapport aux minéraux 2 :1.

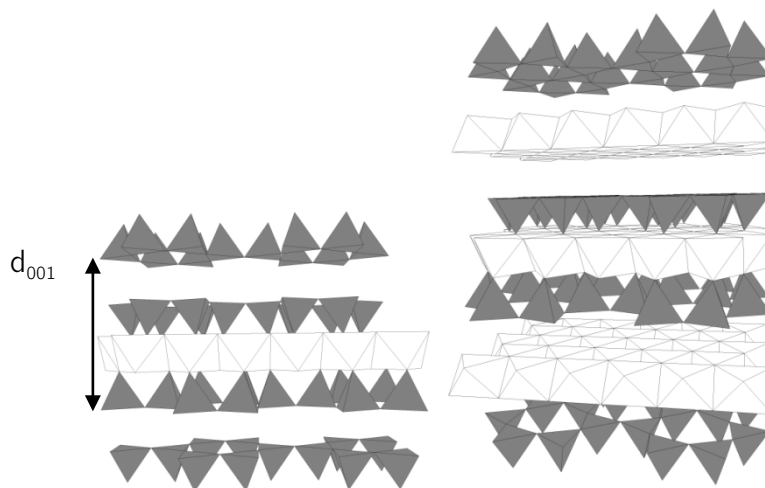


Figure 2-8 Argile de type TOT (à gauche) et TOT O (à droite)

Au sein des argiles, l'un des plans remarquables est la distance basale (001). Il représente la distance d'un feuillet à l'autre, prenant ainsi en compte l'épaisseur de l'édifice cristallin et de l'interfoliaire.

La présente étude se focalise exclusivement sur la famille des minéraux de type 2 :1. Une description détaillée de cette sous-famille de phyllosilicates est nécessaire tant du point de vue de leur variété que de leur importance vis-à-vis de l'environnement.

2.3.1 Les phyllosilicates 2 :1

La classification de cette famille de minéraux se fonde sur la nature des atomes ainsi que sur la charge interfoliaire X issue des substitutions isomorphiques.

On distingue d'ores et déjà les minéraux dioctaédriques, composés d'une couche octaédrique généralement alumineuse ou ferrique et de formule générale : $[M_{\frac{y+z}{k}}^{k+}]^{inter}[M_{4-z}^{3+}M_z^{2+}]^{octa}[M_{8-y}^{4+}M_y^{3+}]^{tetra}O_{20}(OH)_4$, (avec M les cations, z et y la quantité de substitution octaédrique et/ou tétraédrique respective et k la valence du cation interfoliaire) des minéraux trioctaédriques ordinairement magnésiens de formule générale : $[M_{\frac{y+z}{k}}^{k+}]^{inter}[M_{6-z}^{2+}M_z^{3+}]^{octa}[M_{8-y}^{4+}M_y^{3+}]^{tetra}O_{20}(OH)_4$. Dans ces deux cas, la couche tétraédrique peut être siliceuse, alumineuse et plus rarement ferrique.

La modification de la charge interfoliaire va ainsi diriger l'incorporation ou non des cations au sein des interfoliaires.

2.3.1.1 Minéraux argileux 2:1 (X=0)

Dans ce cas, les substitutions tétraédriques sont parfaitement compensées par celles de la couche octaédrique (et vice-versa), la charge du TOT est nulle et aucune espèce chargée n'est présente dans l'interfoliaire. Le TOT, quant à lui, se compose d'une couche octaédrique formée par deux sites M2 et un site M1. L'interfoliaire n'étant pas compensé, la cohésion entre les TOT successifs est effectuée par des liaisons de type van der Waals.

On discerne deux grands minéraux représentant cette famille :

- La pyrophyllite

de maille $[\text{Si}_8 \text{O}_{20} \text{Al}_4 (\text{OH})_4]$ et caractérisée par sa couche dioctaédrique alumineuse. Les dimensions de maille sont alors : $a = 5.160 \text{ \AA}$, $b = 8.966 \text{ \AA}$ et $c = 9.33 \text{ \AA}$ (avec α et γ proches de 90° : $\alpha = 91.03^\circ$, $\gamma = 89.75^\circ$ et $\beta = 99.8^\circ$) avec une distance basale de $9.20 \text{ \AA}$. Les vacances octaédriques entraînent une hétérogénéité de distribution de charge. Les états d'énergie des groupements OH se retrouvent modifiés. Ces derniers vont ainsi présenter une inclinaison en direction des vacances.

- Le talc

$[\text{Si}_8 \text{O}_{20} \text{Mg}_6 (\text{OH})_4]$. La couche octaédrique magnésienne et les paramètres de maille plus élevés que dans le cas précédent limitent les déformations du TOT et le basculement de la couche tétraédrique. L'ensemble de l'édifice cristallin se rapproche des valeurs théoriques pour une symétrie d'ordre 6 avec $a = 5.29 \text{ \AA}$, $b = 9.173 \text{ \AA}$ et $c = 9.460 \text{ \AA}$, avec un $\cos \beta = 9.35 \text{ \AA}$. La couche trioctaédrique permet de maintenir un environnement homogène pour les groupements OH. Ces derniers se retrouvent orientés perpendiculairement aux plans (a, b).

2.3.1.2 Minéraux argileux 2:1 (X=0.4 -1.2)

2.3.1.2.1 Gonflement de l'édifice cristallin

Comme précédemment énoncé, l'incorporation de cations interfoliaires a pour effet de neutraliser le déficit de charge de ces minéraux. Cependant, l'intégration de ces cations va de pair avec leur sphère d'hydratation qui s'introduit également dans l'espace

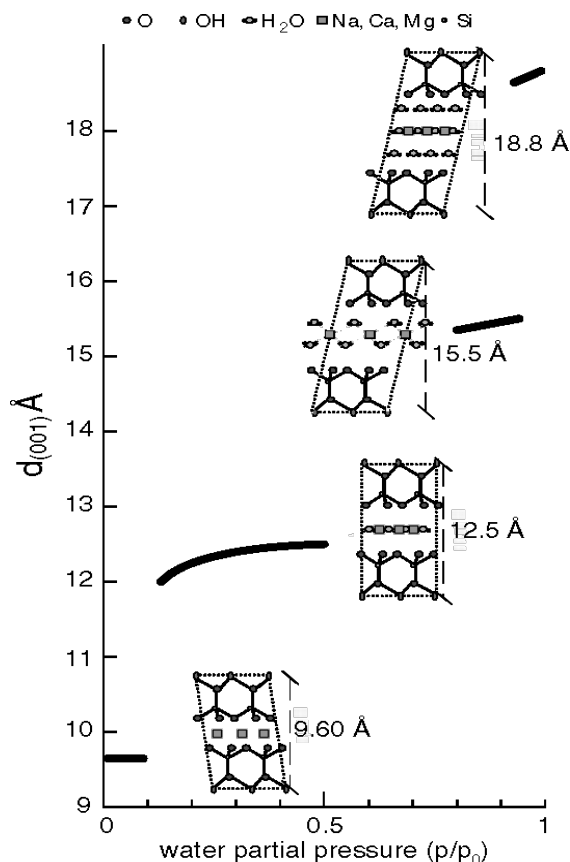


Figure 2-9 Illustration des différentes distances basales des états d'hydratation des smectites en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, d'après (Meunier 2005)

interfoliaire (Douglas et al. 1980) lorsque la charge X est comprise entre 0.4 et 1.8e. L'espace interfoliaire va avoir dans ce cas une taille variable en fonction de l'humidité relative (HR), la nature du cation, son énergie d'hydratation, la charge de l'argile ainsi que sa localisation. Le gonflement de l'édifice cristallin se produit de manière discrète. Ces états discrets correspondent à des configurations thermodynamiquement stables de l'espace interfoliaire dans lequel sont intercalées plusieurs « couches » de molécules d'eau. On discerne ainsi l'état déshydraté (0couche/0W $d_{001}=9.7-10.2$ Å), l'état monohydraté (1couche/1W $d_{001}=11.6-12.9$ Å), l'état bi-hydraté (2couches/2W $d_{001}=14.8-15.7$ Å) et l'état tri-hydraté (3couches/3W $d_{001}= 18-19$ Å).

L'ensemble de ces paramètres entraîne des hétérogénéités structurales à l'échelle du cristal. Ainsi, on voit qu'au sein d'un même cristal, des feuillettes avec des états d'hydratation différents peuvent coexister. Des molécules plus complexes et polaires

sont également susceptibles de pouvoir pénétrer l'interfoliaire. Pour des cations de charges similaires, l'affinité de ces minéraux argileux suit l'ordre des énergies croissantes d'hydratation du cation (sauf dans le cas des vermiculites où l'affinité pour le magnésium est supérieure à celle du calcium) :

- Césium (Cs^+) > Ammonium (NH_4^+) > Potassium (K^+) > Sodium (Na^+) > Lithium (Li^+)
- Baryum (Ba^{2+}) > Strontium (Sr^{2+}) > Calcium (Ca^{2+}) > Magnésium (Mg^{2+})

Les minéraux de charge X comprise entre 0.4 et 1.2^e font ainsi partie de la famille des smectites. Historiquement, cette coupure est purement phénoménologique. Elle correspond aux espèces qui ont pour caractéristique d'incorporer deux couches de glycérol ou d'éthylène glycol dans leurs espaces interfoliaires (Martin et al. 1991). C'est en effet cette capacité d'incorporation de cations et de molécules qui fait toute la particularité de cette famille.

La classification des smectites repose sur la charge, la localisation et quantité de cette dernière et la chimie du minéral. Dans cette étude nous distinguerons :

- La montmorillonite : $[\text{M}_x^+]^{inter}[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{4-x}\text{Mg}_x]^{octa}[\text{Si}_8]^{tetra}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, espèce dioctaédrique à charge octaédrique
- La beidellite : $[\text{M}_x^+]^{inter}[\text{Al}_4]^{octa}[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]^{tetra}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, espèce dioctaédrique à charge tétraédrique
- L'hectorite : $[\text{M}_x^+]^{inter}[(\text{Mg}_{6-x}, \text{Li}_x)]^{octa}[\text{Si}_8]^{tetra}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, espèce trioctaédrique à charge octaédrique
- La saponite : $[\text{M}_x^+]^{inter}[\text{Mg}_6]^{octa}[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]^{tetra}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, espèce trioctaédrique à charge tétraédrique

2.3.1.3 La vermiculite (X=1.2-1.8)

Les vermiculites représentent les minéraux de charge supérieur aux smectites. La coupure phénoménologique historique vient du fait qu'il s'agit d'une espèce capable de n'introduire qu'une seule couche de glycérol ou d'éthylène glycol lors d'une saturation à ces espèces. On aperçoit dès lors la limite floue entre smectite et vermiculite. Un test classique pour différencier ces deux espèces est la saturation au magnésium et glycérol.

Ce faisant, la vermiculite montre une distance basale de $14.5\text{\AA}$ contre $18.0\text{\AA}$ pour la smectite. La limite basse ($X=1.2$) imposée par la nomenclature de l'APEIA (Martin et al. 1991; Guggenheim et al. 2006) pour distinguer vermiculites basses charges et smectites hautes charges a aussi été évoquée par De La Calle et Suquet (1988) pour les phyllosilicates trioctaédriques. Ces auteurs ont constaté que les vermiculites basses charges et la saponite possèdent la même séquence d'empilement des feuillets pour un cation et une humidité relative donnée. Ainsi, ces deux espèces ne présentent pas de différences cristallographiques significatives. Ils proposent alors que vermiculites basses charges et saponites constituent une même famille.

2.3.1.4 L'illite ($X=1.5-1.8$)

Selon la classification décrite dans ce chapitre, l'illite fait partie de la famille des micas ($0.75 \leq X \leq 0.9$). La limite basse (0.75) recouvre des vermiculites hautes charges, posant à nouveau le problème du choix de la charge limite. L'illite se caractérise par la présence d'un cation potassium non échangeable dans l'espace interfoliaire, avec une distance basale voisine de $9.98\text{\AA}$.

2.3.1.5 Mica vrai/dur ($X=2/4$)

Dans ce cas, les substitutions sont parfaitement compensées par la charge du cation interfoliaire. Bien souvent, on retrouve ici aussi un cation potassique non échangeable entraînant une fermeture de l'interfoliaire et une distance feuillet à feuillet de l'ordre de $10\text{\AA}$ typique. Néanmoins, en cas de présence d'un cation présentant une affinité supérieure avec l'eau tel que le sodium, le minéral retrouvera alors une capacité d'incorporation de molécules. C'est l'exemple de l'aspidolite ou Sap-2.0-OH chapitre 5. La charge théorique maximale pouvant être atteinte se retrouve à $X=4$, on parle alors de mica dur.

2.3.2 Le cristal

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement cohérent de feuillets selon l'axe c. Leur nombre détermine l'épaisseur du cristal ou taille du domaine de diffraction cohérente. L'empilement de feuillets ayant des caractéristiques cristallographiques identiques définit les cristaux discrets. Par ailleurs, les différents types de feuillets des phyllosilicates ont des dimensions variables selon l'axe c^* mais voisines dans le plan ab (plan d'allongement des feuillets). En conséquence,

l'empilement de feuillets de natures différentes est possible et les cristaux résultant sont dits interstratifiés. Le cristal est alors défini par le nombre de types de feuillets différents, la proportion de chacun des types de feuillets dans le cristal et la séquence (ou probabilité) d'empilement des feuillets. L'ordre de grandeur des cristaux varie de la dizaine de nanomètres à la dizaine de microns, l'extension selon *ab* étant en général plus importante que selon l'axe *c*. Si des translations régulières s'établissent à grande échelle, l'empilement est ordonné et la variation des modalités d'empilement sont nommées polytypes (cas des polytypes des micas). Si un ordre partiel dans l'empilement des différents feuillets existe, l'empilement est dit semi-ordonné (cas des vermiculites, saponites). Lorsqu'il n'existe pas de régularité dans la superposition de deux feuillets adjacents, l'empilement est dit turbostratique : c'est le cas des smectites. Dans ce cas on observe systématiquement la présence de fautes d'empilements (translation, rotation) aléatoires.

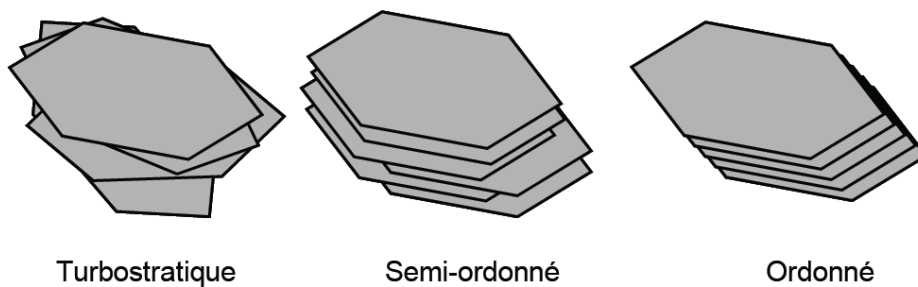


Figure 2-10 Types d'empilement de feuillets

3 RAPPELS THEORIQUES ET PRATIQUES

3.1 Diffraction des rayons X (DRX) et calcul du profil des raies 00l

Si un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur un empilement ordonné d'atomes, caractérisé par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d , d'un ordre de grandeur similaire à λ , un phénomène de réflexion se produit et chaque plan atomique va réémettre l'onde incidente. Le faisceau réfléchi est ainsi composé de la superposition des réflexions des différents plans du cristal.

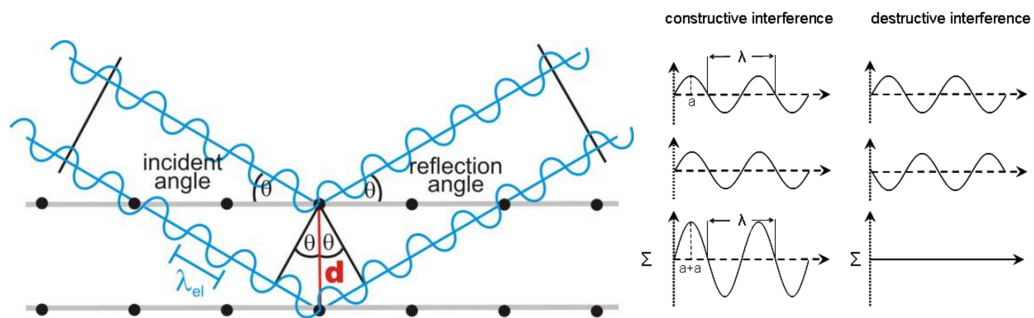


Figure 3-1 A gauche : schéma illustrant la loi de Bragg (les points noirs représentent les atomes des plans). A droite : illustration du phénomène d'interférence constructive et destructive.

La différence de marche entre les réflexions des différents plans cristallins induit une interférence Figure 3-1. Si celle-ci est en phase, on parle d'interférence constructive. C'est dans ces conditions que la diffraction a lieu. La condition pour avoir une interférence constructive dans un cristal en fonction de la distance entre les plans atomiques considérés « d », l'angle de diffraction θ et la longueur d'onde λ incidente a été formulée par William Lawrence Bragg. On la note $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ où « n » est un entier positif : c'est la relation de Bragg. Cette dernière permet de relier les positions des raies de diffraction à la distance entre plans réticulaires successifs de mêmes indices hkl .

Dans le cadre de la diffraction, les échantillons sont généralement préparés sous forme de poudre désorientée. De cette manière, l'ensemble des plans cristallographiques sont accessibles à la diffraction. Il en résulte des diffractogrammes présentant l'ensemble des raies hkl du ou des cristaux présents. Dans le cadre de la diffraction des minéraux argileux, nous avons vu que les différences cristallographiques sont quasi négligeables selon les plans a et b. Ainsi, pour déterminer les différentes espèces minérales de cette famille, il est courant de travailler sur des échantillons orientés favorisant l'expression des réflexions correspondant aux plans 00l. Une suspension diluée d'argile est ainsi déposée sur une lame de verre. Les argiles, lamellaires, vont ainsi s'orienter selon leur axe c, au fur et à mesure que la préparation sèche et que les particules sédimentent. Une fois la lame sèche, le diffractogramme ne présente que les raies de diffraction 00/. L'information contenue dans le diffractogramme est donc monodimensionnelle. La diffraction des rayons X se rapporte à une physique ondulatoire qu'il est possible de modéliser. L'intensité diffractée totale est proportionnelle à : $I(\theta) = |F(\theta)|^2 \Phi(\theta) L_p$. Nous décrirons succinctement dans la partie suivante les paramètres qui régissent la physique de la diffraction des raies 00/ puis, nous montrerons l'influence des différents paramètres sur un diffractogramme expérimental.

3.1.1 Facteur de structure

Les atomes, ainsi que leurs positions au sein du cristal, peuvent différer. Le facteur de structure permet de prendre en compte la contribution des différents atomes constitutifs de la maille en fonction de leur position et de leur nature chimique. Chaque atome va ainsi indépendamment apporter sa contribution à ce facteur. On peut le noter comme la somme suivante :

$$F(\theta) = \sum_n f_n P_n \cos(4\pi z_n \sin \frac{\theta}{\lambda}) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

avec P_n le nombre d'atomes de type n à la cote z_n , λ la longueur d'onde et f_n le facteur de diffusion de l'atome considéré. Ce facteur est calculé de la manière qui suit :

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \frac{\sin \theta}{\lambda}} + c \quad (\text{Eq. 3.2})$$

avec a, b et c extraits des tables internationales de cristallographie pour l'atome considéré et λ la longueur d'onde des rayons X. De plus, les molécules sont sujettes au mouvement brownien. On ajoute donc au facteur de diffusion une agitation via

l'équation ci-dessous. L'agitation thermique des différentes espèces constitutives est prise en compte via le paramètre B.

$$f_i(\theta) = f_i e^{-\left(\frac{B i (\sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

3.1.2 Fonction d'interférence

La fonction d'interférence va gouverner la position des réflexions correspondantes aux plans 00l. Elle contient également l'information sur l'empilement du nombre de feuillets consécutifs identiques et sans défaut. Elle est caractérisée par une série rationnelle de pics aux positions d_{001}/n avec n entiers :

$$\Phi(\theta) = \frac{\sin \left(2\pi N d_{001} \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)}{\sin \left(2\pi d_{001} \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

où N (ou CSD soit coherent scattering domain) correspond au nombre de feuillets empilés dans le cristal en position de diffraction à l'angle θ ; d_{001} correspond à la distance entre deux plans réticulaires de la même famille et λ la longueur d'onde. L'augmentation de la valeur de N induit un affinement des raies de diffraction.

3.1.3 Facteur de Lorentz-polarisation

Deux derniers paramètres restent à prendre en compte pour modéliser les diffractogrammes : les facteurs de Lorentz et de polarisation (L_p). A la sortie du tube, les rayons X ne sont pas polarisés. En interagissant avec la matière, un certain degré de polarisation du faisceau se produit. Ce dernier est fortement lié à l'angle d'incidence et au type d'échantillon étudié (poudre, cristal).

$$L_p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \Psi}{\sin \theta} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

où Ψ rend compte de l'orientation des particules au sein d'une poudre. Ce paramètre dépend de σ^* , l'angle de déviation standard d'une fonction gaussienne de l'orientation des cristaux dans la poudre. Concernant ce dernier paramètre, plus sa valeur est petite, plus l'orientation des particules est bonne.

Un phénomène physique supplémentaire vient s'ajouter à l'intensité théorique calculée : il s'agit de la possible fluctuation des positions des atomes dans les feuillets. Ces désordres relatifs peuvent être, selon (Guinier 1964), du premier ou du second ordre.

Au premier ordre, la variation des positions des atomes se fait localement autour de la position idéale dans le réseau. Ce type de défaut décrit les fluctuations des positions atomiques dues à l'agitation thermique. Cette fluctuation induit une

distribution gaussienne des atomes autour de leur position idéale. Cette variable est incluse dans le modèle de fit sous la forme d'un facteur de température isotrope au sein du facteur de diffusion atomique. Le fait de diminuer ce paramètre induit une légère augmentation de l'intensité diffusée (Figure 3-2b).

Au second ordre, le désordre augmente à mesure où l'on s'éloigne d'un atome origine (Figure 3-2c). Pour prendre en compte ces phénomènes, Drits et Tchoubar (Drits and Sakharov 1976) ont convenu du caractère gaussien de la distribution de ce type de déplacement. La gaussienne est caractérisée par p_j la probabilité d'occurrence de ce type de déplacement et σ_z la déviation standard de cette gaussienne, pour un type de feuillet. Ce dernier paramètre contient implicitement les caractéristiques de la gaussienne. Il fait donc partie des paramètres ajustables du modèle. Ses effets vont dans le même sens que le paramètre N mais avec des amplitudes plus importantes. L'ensemble des paramètres décrits a été ajusté dans le modèle afin d'obtenir la modélisation la plus proche des diffractogrammes expérimentaux.

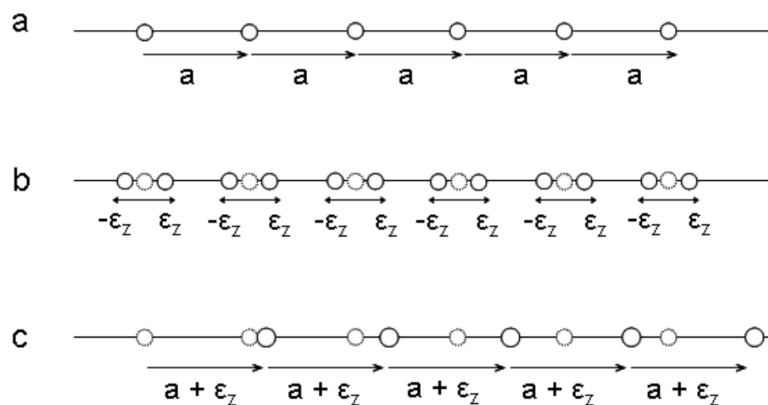


Figure 3-2 Désordres du premier et du second type. a) Une seule structure monodimensionnelle idéale; b) Désordre du premier type. Les variations de la position atomique autour de la position théorique; c) Désordre du second type. Variation de la position atomique par translation (Hubert 2008)

3.2 Interstratification

Des équations ont été développées (Sakharov, 1982; Drits, 1990) pour répondre aux problèmes d'interstratification des argiles. On trouve ainsi le modèle probabiliste où l'on représente (dans un cas simple) l'empilement de deux types de feuillets A et B de proportion W_A et W_B avec les probabilités pour qu'un feuillet Y suive un feuillet X (P_{XY}). Finalement, quatre équations fondamentales régissent cette interstratification:

$$W_A + W_B = 1 ;$$

$$P_{AA} + P_{AB} = 1 ;$$

$$P_{BA} + P_{BB} = 1 ;$$

$$W_A \cdot P_{AB} = W_B \cdot P_{BA}$$

On peut ainsi caractériser l'ensemble des types d'empilements possibles dans le diagramme suivant :

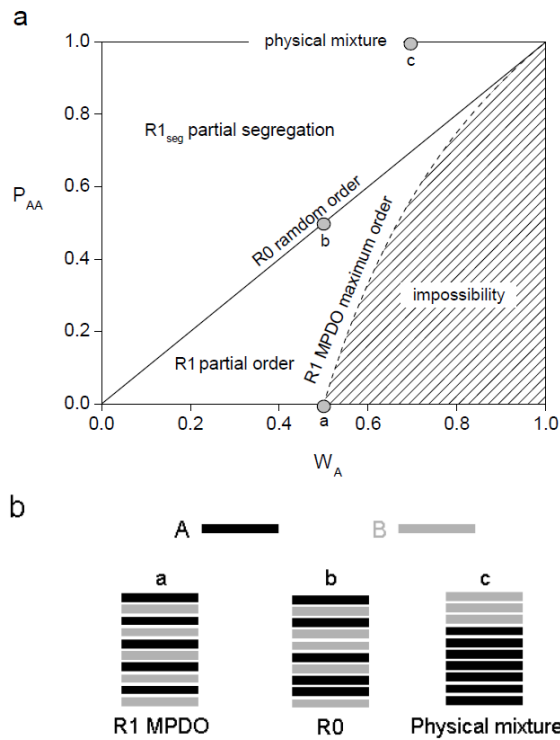


Figure 3-3 a) Relation entre la probabilité d'occurrence d'un feuillet B à la suite d'un feuillet A en fonction de la proportion de feuillets de type A. b) Type d'empilement déduit en fonction des paramètres reportés sur le diagramme : a) série ordonnée, b) aléatoire et c) mélange physique.

Dans le cas de l'empilement aléatoire R0, aucune séquence d'empilement n'est interdite, la probabilité d'apparition d'un feuillet dans une séquence ne dépend donc que de son abondance. Ainsi $P_{AA} = W_A$ et ce type d'empilement se caractérise sur la Figure 3-3 par une droite 1:1.

Dans le cas où l'on interdit que deux feuillets de nature différente se succèdent ($P_{AB} = P_{BA} = 0$), la probabilité que deux feuillets de même nature le fassent est donc égale à 1 ($P_{AA} = P_{BB} = 1$) et il ne s'agit plus d'interstratification car les deux types de feuillets ne coexistent plus au sein du même cristal mais d'un mélange physique ou d'une ségrégation totale.

L'ordre maximum R1-MPDO est défini en interdisant la succession de deux feuillets en minoritaires. Par exemple, si le feuillet de type B est minoritaire, $P_{bb}=0$, et d'après les relations définies précédemment, $P_{BA}=1$, $P_{AB}=W_B/W_A$ et donc $P_{AA}=1-W_B/W_A=(2.W_A-1)/W_A$.

Dans le cadre de cette thèse, la modélisation de diffractogramme de rayons X s'est fondée sur les précédents travaux d'Eric Ferrage (Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2005b; Ferrage et al. 2007c; Ferrage et al. 2010) qui a développé durant sa thèse une plateforme Excel permettant la modélisation des diffractogrammes de rayons X. Cette dernière, tout en offrant une meilleure souplesse pour la modélisation, s'appuie sur le code ASN développé par Drits and Sakharov (1976). Le formalisme de la physique de la diffraction de l'interstratification a été repris et détaillé récemment (Sakharov and Lanson 2013).

3.3 Exemple de modélisation de diffractogramme de rayons X

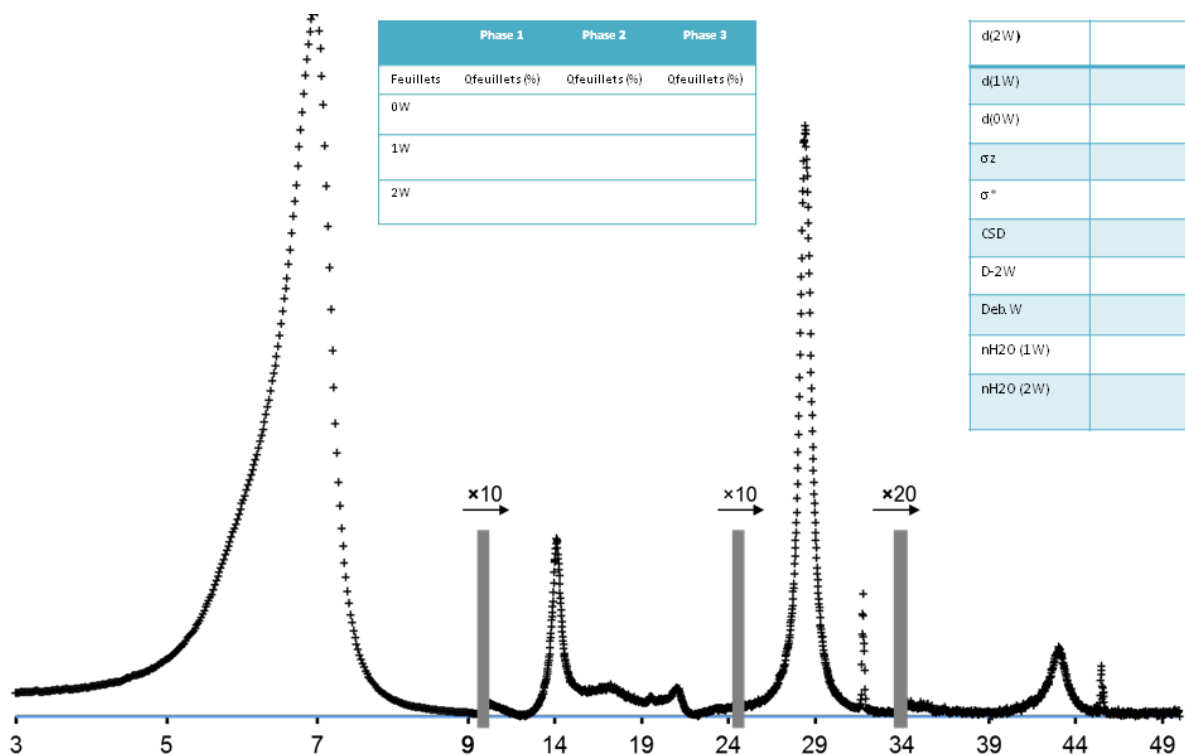
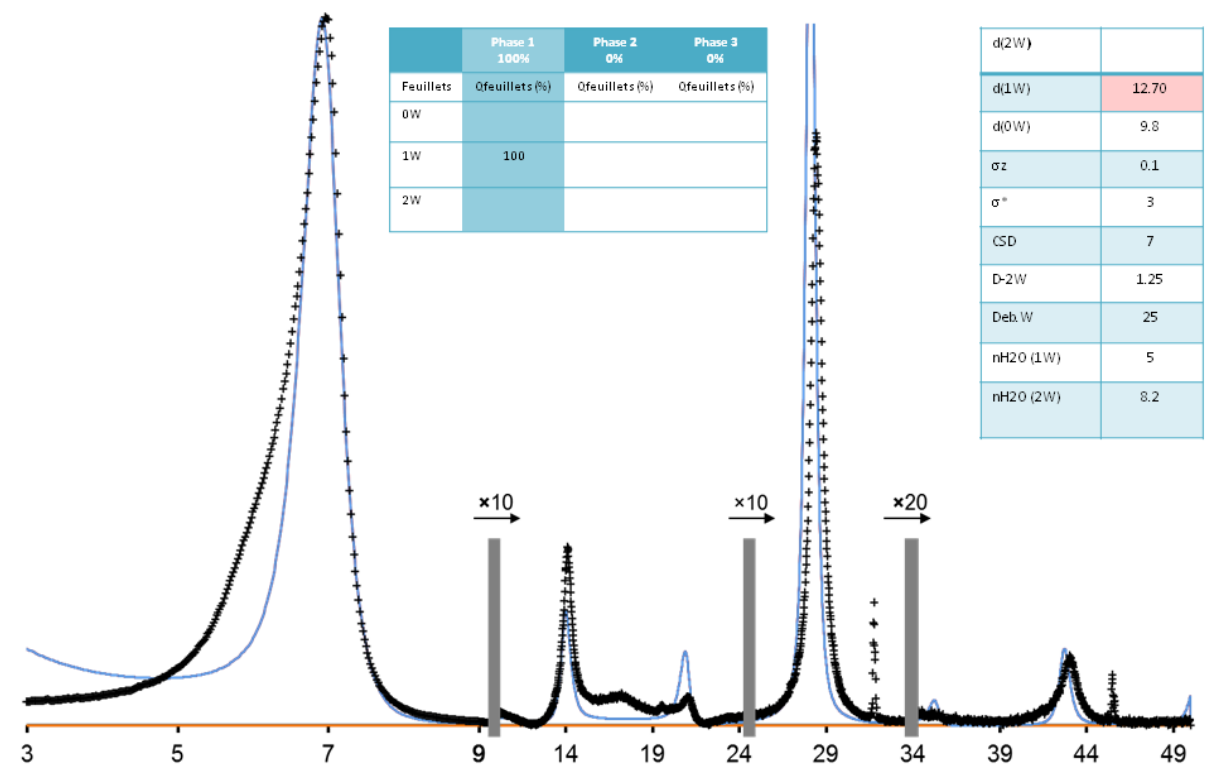


Figure 3-4 Exemple de diffractogramme expérimental d'une hectorite hydroxylée acquis à 46% RH. L'ensemble des paramètres utilisés (tableau sur la figure) pour modéliser le profil expérimental seront décrit au long de cet exemple

Nous focaliserons notre exemple sur un diffractogramme d'hectorite hydroxylée acquis à 46% d'humidité relative. Dans un premier temps, nous allons fitter le profil de diffraction en considérant l'ensemble des feuillets dans le même état d'hydratation. Le pic de la d_{001} expérimentale est à environ $12.70\text{\AA}$, ce qui coïncide avec un état monohydraté.



Nous considérerons initialement une d_{001} de $12.70\text{\AA}$ en accord avec la position du pic de 001 expérimental à environ $7^\circ 2\theta$. La simulation des raies 00l se base sur une hectorite hydroxylée, on ne considère au sein du facteur de structure que les positions atomiques selon l'axe c, la nature et la quantité des atomes présents comme sur la Figure 3-4.

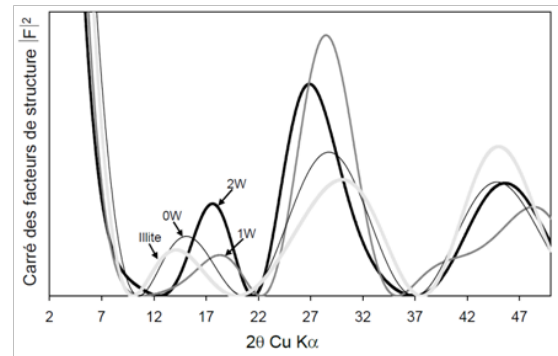
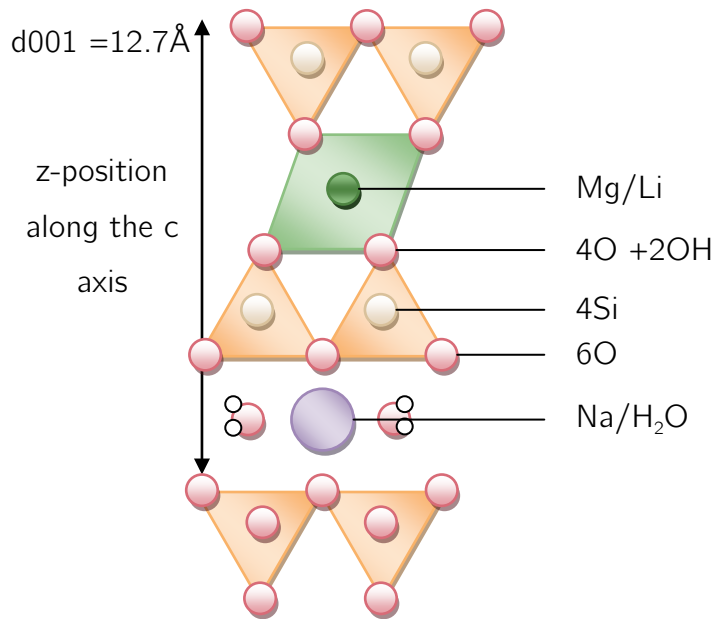
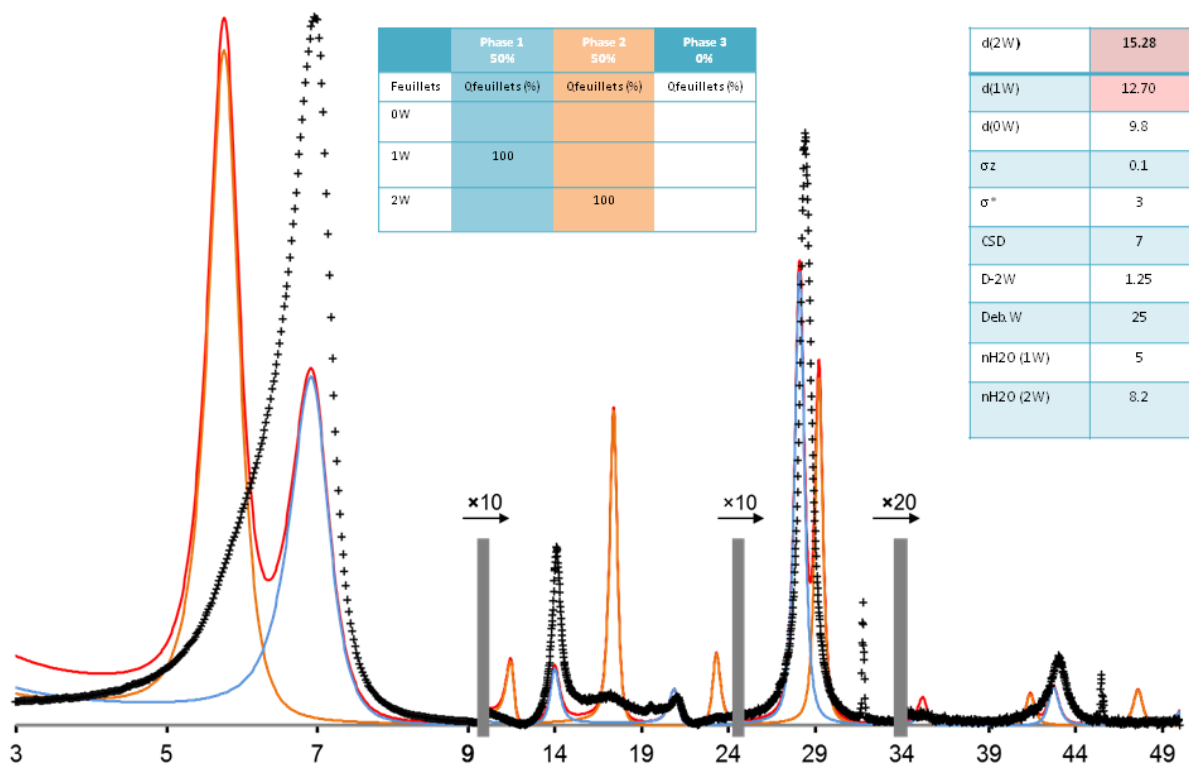


Figure 3-5 Représentation à une dimension d'une hectorite OH et des facteurs de structure pour un échantillon d'illite, de smectite 0W, 1W et 2W d'après Hubert (2008)

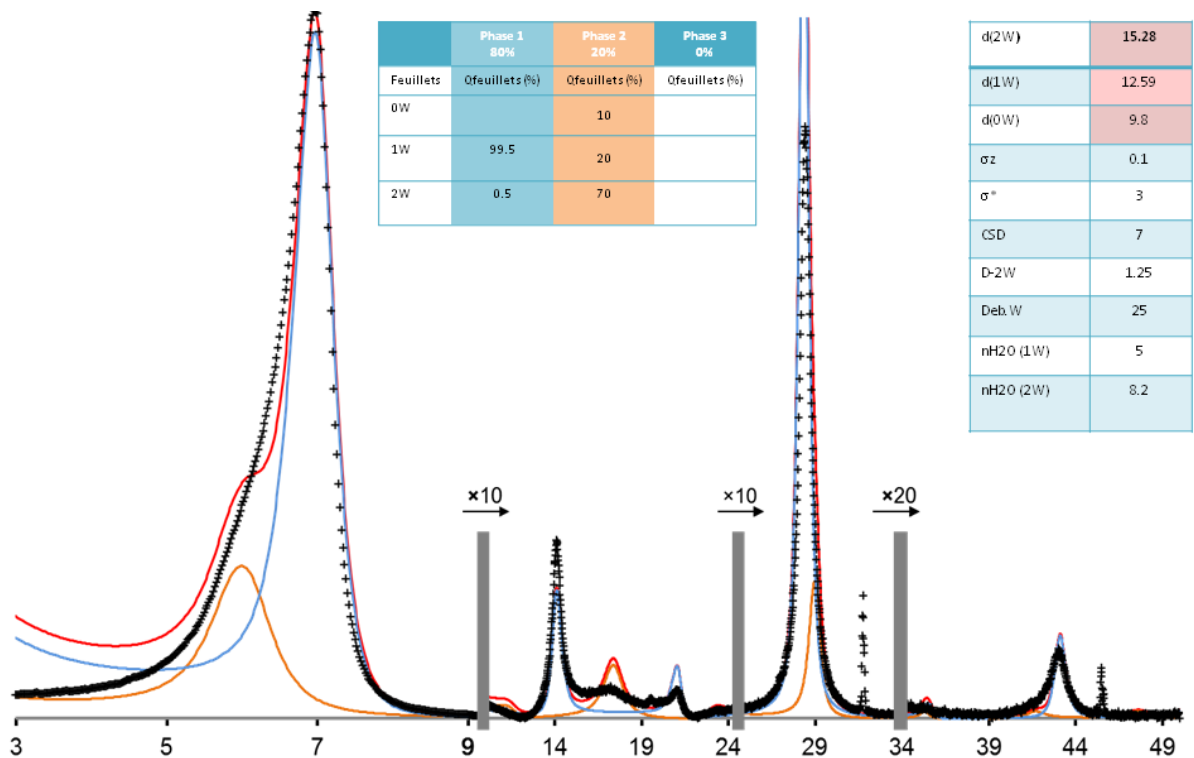
Le facteur de structure module ainsi les intensités relatives des pics de diffraction là où la fonction d'interférence va générer la position de la raie 001 et de ses harmoniques.



Nous remarquons dans les « bas angle » un épaulement de la raie 001 expérimentale aux alentours de 5.5 °2θ. Il semble donc que l'échantillon ne soit pas homogène au niveau de l'hydratation. Plusieurs types de feuillets, dans des configurations différentes, coexistent.

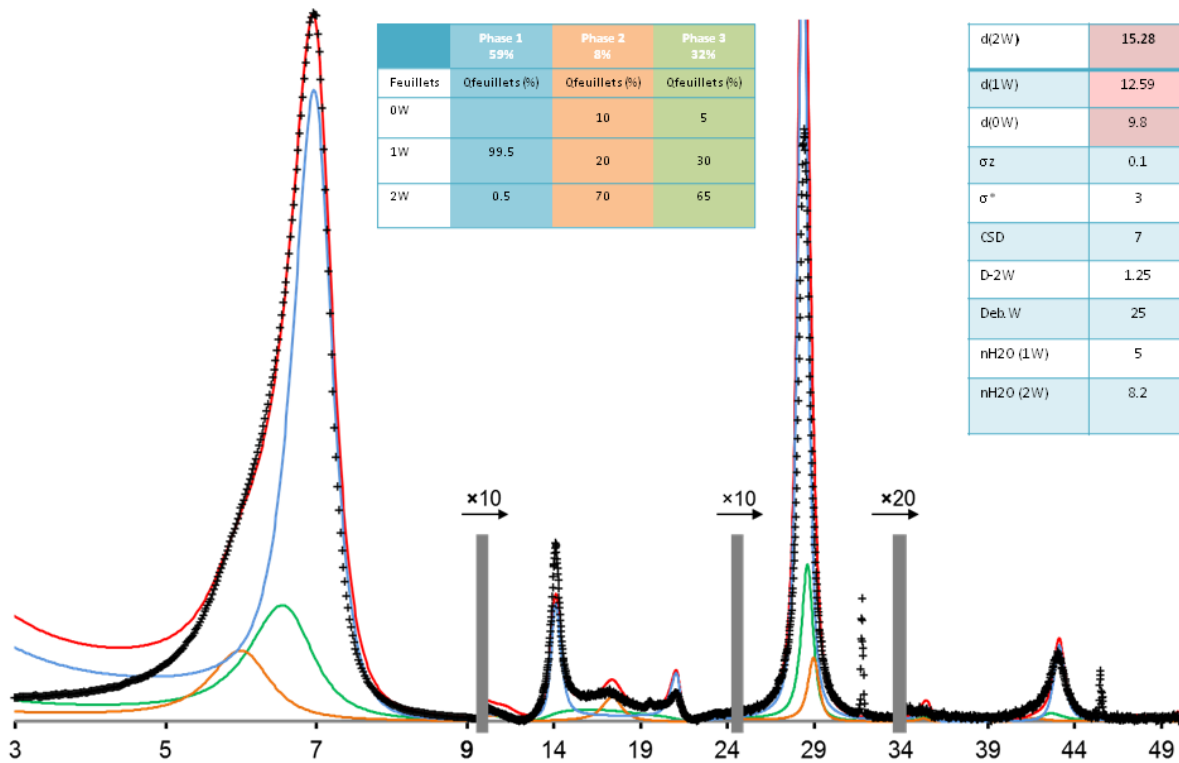
Dans le cas où l'on considère deux phases, de la même manière que dans la Figure 3-3c, en mélange physique, on s'aperçoit que le diffractogramme obtenu est la résultante de la somme des deux espèces pures. La rationalité est conservée sur l'ensemble des raies attribuées à l'état monohydraté ainsi qu'à l'état bihydraté ajouté ici pour l'exemple à 15.28Å. Cette rationalité peut-être estimée en considérant $\xi = l \times d_{001}$. On peut remarquer ici que l'état 1W est proche d'une série rationnelle, ce qui nous indique une faible hétérogénéité d'hydratation et donc sûrement peu d'interstratification. Nous avons d'ores et déjà fixé la totalité des paramètres de modélisation. En effet, sans eux il est impossible de générer le moindre diffractogramme. Nous reviendrons sur l'influence de chacun d'entre eux au cours du processus de fit.

Dans le fit actuel, nous avons modélisé l'équivalent de deux phases minérales, l'une purement 1W et l'autre purement 2W, dans les mêmes proportions. On s'aperçoit que ces proportions considérées sont erronées et surestimées, en particulier pour l'état bihydraté.



Dans un premier temps, pour diminuer l'intensité des réflexions attribuées aux feuillets deux couches, on diminue la proportion de ces dernières. De plus, pour régler les décalages observés entre diffractogrammes expérimental et calculé, nous allons introduire de l'interstratification. Ce faisant, la rationalité des pics n'est plus conservée,

la position des réflexions se trouve à mi-chemin entre l'état 1W et 2W considéré périodique. La position est variable entre ces bornes et dépend de la proportion des deux feuillets dans la phase interstratifiée et des probabilités d'occurrence considérées. Ici l'interstratification est considérée aléatoire R0.



Malgré les deux phases utilisées pour modéliser le diffractogramme, des lacunes d'intensité persistent. L'ajout d'une troisième phase permet de résoudre l'ensemble de ces dernières. Cette troisième phase représente 32% de la totalité des feuillets de

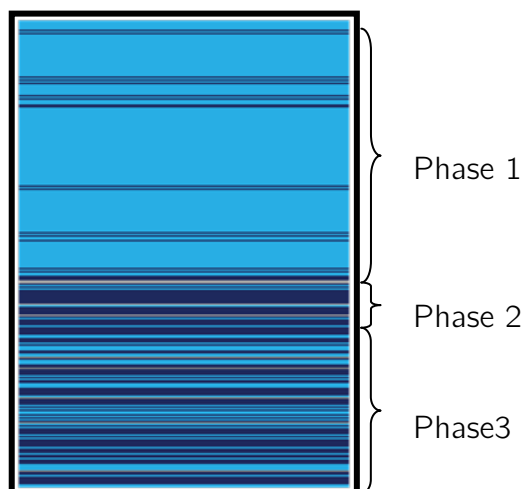
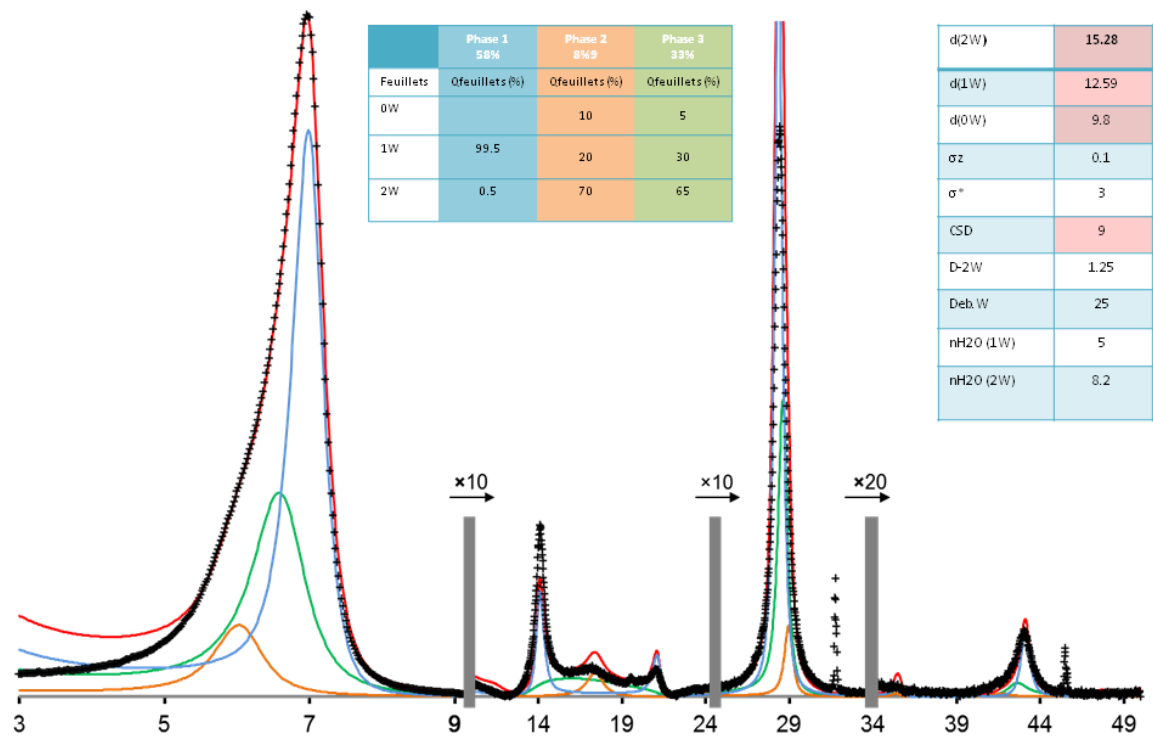
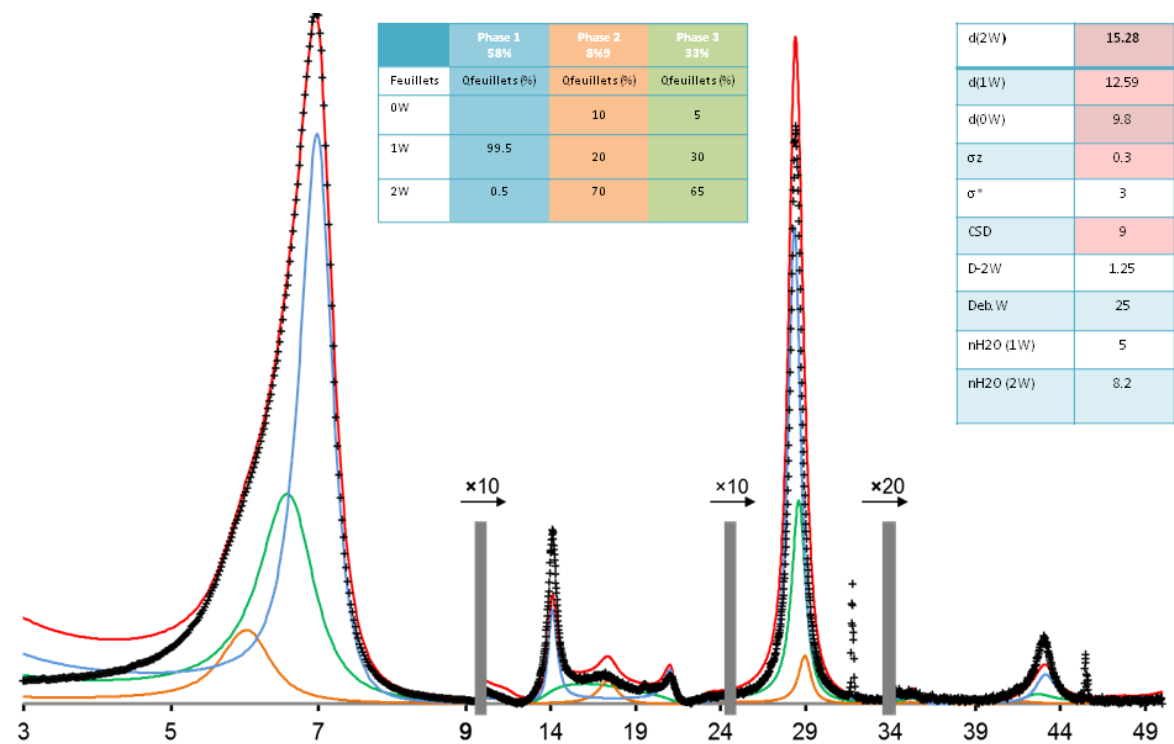


Figure 3-6 Représentation graphique de l'état d'hydratation dans une hectorite via modélisation de diffraction des rayons X. Les couleurs gris, bleu clair et bleu foncé représentent respectivement les feuillets de type 0, 1 et 2W. Chaque ligne représente ainsi un feuillet avec son état d'hydratation propre. La configuration ici considérée est extraite du modèle « Exemple de modélisation de diffractogramme de rayons X » et basée sur 300 feuillets repartis en 3 phases (comme ci-dessus).

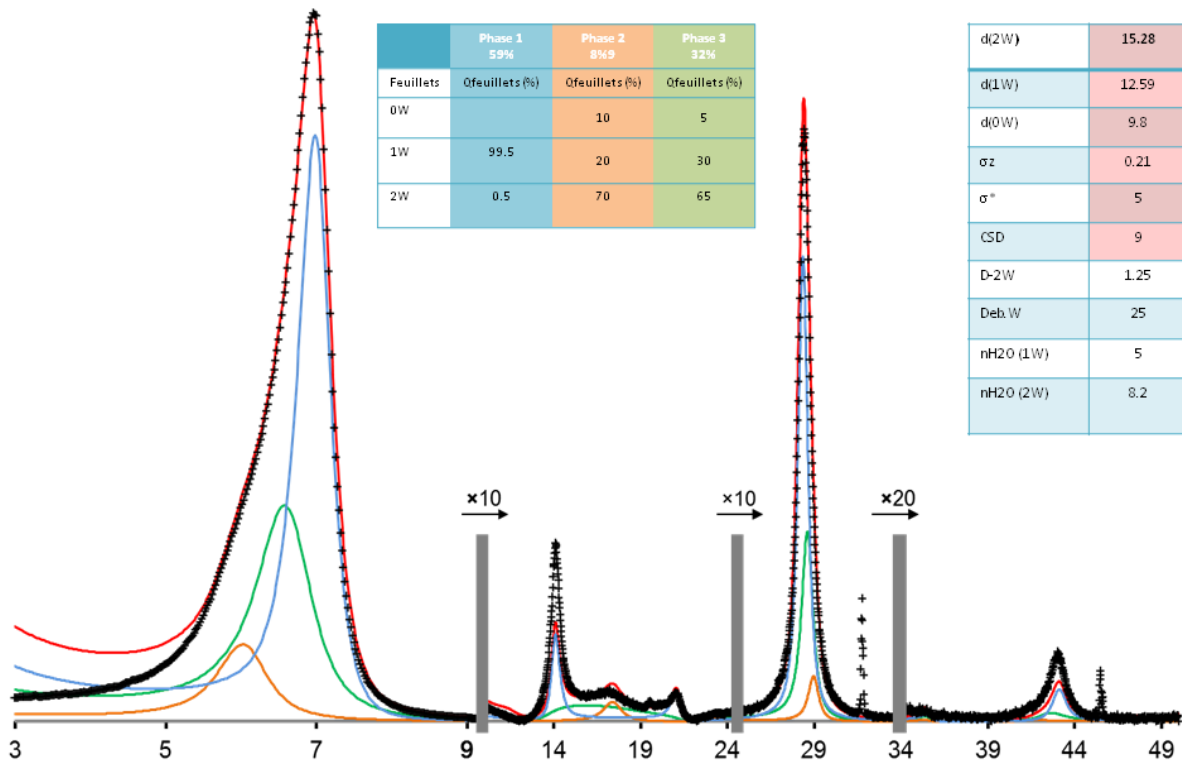
l'échantillon, au sein duquel, coexistent des feuillets 0W, 1W et 2W en proportion 5, 30 et 65% respectivement. Finalement, cette phase prend en compte une quantité d'information au sein du diffractogramme qui paraissait quasi invisible avant d'avoir initié la modélisation. A partir de ce stade nous considérons avoir réussi à reproduire les positions ainsi que l'essentiel des modulations, avec le minimum de phases. Graphiquement, l'hydratation au sein de cet échantillon peut se représenter ainsi :



Nos phases sont à présent cernées. Cependant des problèmes d'intensité relative persistent. Pour améliorer notre modèle, nous allons modifier alors les paramètres liés à



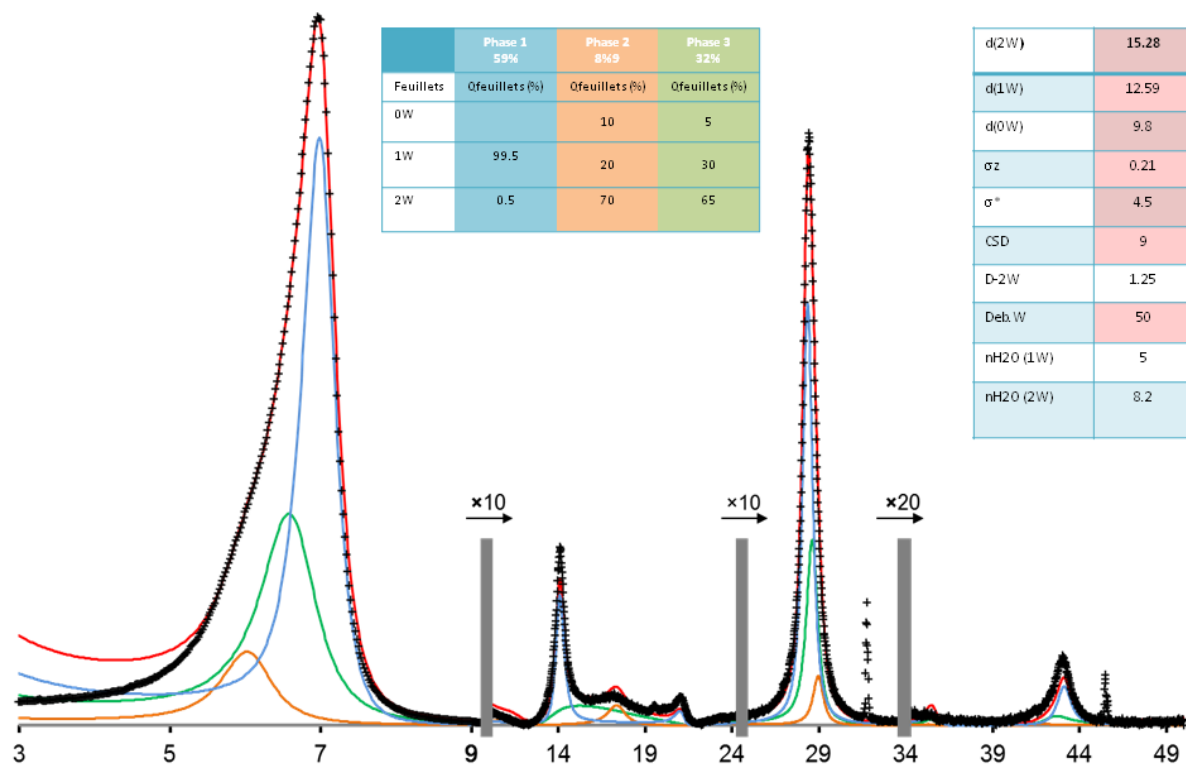
la fonction d'interférence ainsi qu'au facteur de Lorentz polarisation. Dans un premier temps, on augmente la taille de domaine cohérent ou CSD qui représente le nombre de feuillets qui diffractent de manière cohérente. En augmentant ce paramètre, l'ensemble des raies de diffraction vont s'affiner et deviendront également plus intenses.



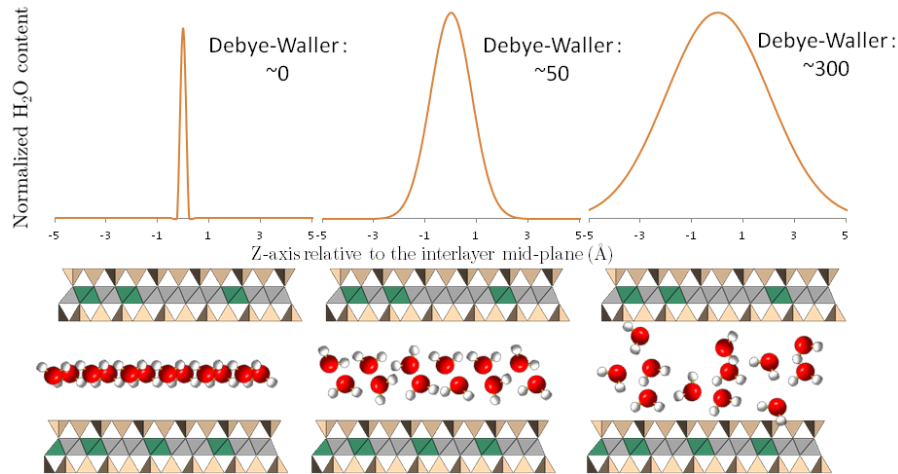
Le paramètre σ_z représente les variations de distances basales du second ordre, on peut le concevoir comme la variation moyenne de l'épaisseur de nos feuillets. Plus ce paramètre sera petit, plus on considèrera un feuillet bien défini sans variation. Les raies de diffraction sont alors exacerbées, en particulier dans les grands angles.

σ^* quant à lui s'intègre au sein du paramètre de Lorentz polarisation. Il permet de prendre en compte la désorientation éventuelle des particules sur la lame de verre. Plus ce paramètre, qui s'exprime comme une déviation angulaire, sera grand, plus on considèrera une non planéité de nos cristallites. Les raies 00l (exceptée la 001, qui sert pour la normalisation des diffractogrammes) perdront donc en intensité. Cette perte est d'autant plus importante que les intensités des raies sont fortes. A partir de ce stade, nous avons optimisé les distances basales, leurs proportions relatives, ainsi que la taille de domaine cohérent des différents types de feuillets. Les variations d'épaisseur des feuillets semblent satisfaisantes tout comme la désorientation. Malgré l'optimisation de

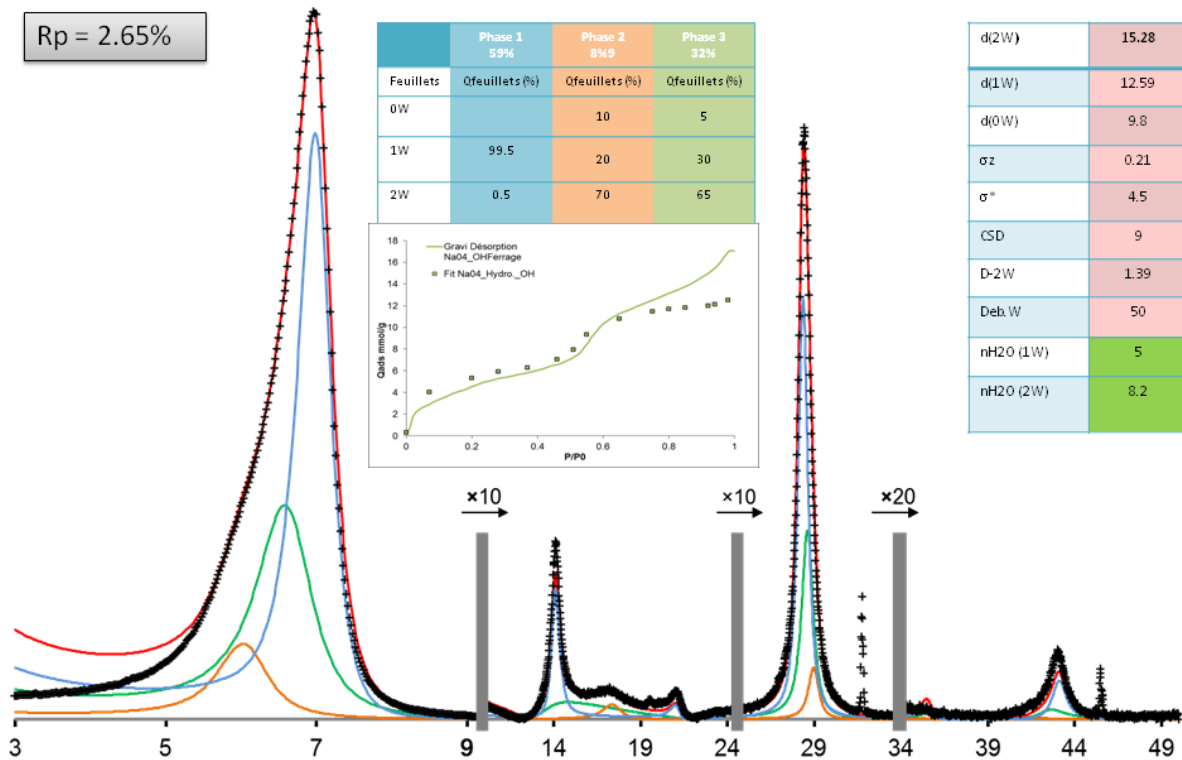
ces derniers paramètres pour coller au plus près des intensités mesurées, des disparités persistent, en particulier sur les raies 002 et 004 qui sont respectivement sous-estimée et surestimée. L'ensemble des paramètres qui suivront moduleront le facteur de structure, et plus particulièrement tous les calculs liés aux molécules d'eau dans le système.



Les problèmes d'intensité relative sur les raies 002 et 004 sont typiques d'une mauvaise prise en compte de la configuration interfoliaire. Pour ce faire nous augmentons ici le facteur Debye Waller attribué aux molécules d'eau, de 25 à 50. Ce paramètre permet d'utiliser l'agitation atomique initialement décrite dans les équations, pour prendre en compte des répartitions gaussiennes des molécules d'eau au sein de l'interfoliaire. On peut relier la largeur à mi hauteur (FWHM) de la gaussienne au facteur d'agitation thermique (B) : $FWHM = (\sqrt{B} \sqrt{\ln(2)})/\pi$



En dispersant les molécules de la sorte, on module le facteur de structure, et il est possible de rendre compte des intensités relatives précédemment erronées.



Finalement, on contraint la quantité de molécules d'eau via les isothermes de désorption de vapeur d'eau, qui nous permettent de connaître la quantité d'eau interfoliaire en fonction de l'humidité relative imposée. Cette valeur étant critique, pour obtenir un fit de qualité, il est indispensable de la contraindre via un résultat tiers. Bien entendu, le fait de modifier la valeur de la quantité d'eau va par conséquent influencer à la fois les quantités d'atomes interfoliaires ainsi que les facteurs d'agitation thermique, modifiant de ce fait, le diffractogramme modélisé.

Pour prendre en compte la qualité de la modélisation, on peut ainsi considérer le facteur non-pondéré R_p ou pondéré R_{wp} . Ces derniers ont été décrits par Howard and Preston (1989) et permettent dans le cas du R_p , de prendre en considération les écarts entre les intensités expérimentales et modélisées pour les plus intenses. Le paramètre pondéré R_{wp} accorde plus d'importance aux écarts entre les intensités observées et calculées au niveau des pics de faibles intensités et des « pieds » des raies.

3.4 Synthèse de Smectites

3.4.1 Synthèse d'échantillons fluorés

3.4.1.1 *Smectites haute température*

Ces synthèses de fluorohectorites se réalisent à haute température. La méthode de synthèse a été optimisée dans le but d'obtenir un matériel homogène du point de vue de la composition et de la densité de charge par Joseph Breu (Breu et al. 2001; Breu et al. 2004; Möller et al. 2010). Elle ne permet, de ce fait, que la synthèse d'échantillons fluorés. Les réactifs utilisés sont les suivants : MgO, SiO₂ (Merck, granulométrie fine, rincée et calcinée), LiF (Chempir, 99,9%, Aesar 99,95%, 1-3mm), et NaF (Alfa Aesar Puratronic, 99.995%, poudre). Ces derniers sont pesés en fonction de la stoechiométrie désirée. L'hectorite est synthétisée au sein d'un creuset en molybdène (25mm diamètre externe, 21mm diamètre interne, 180 mm de longueur) construit en érodant une canne de molybdène pure (Plansee, Australia). Dans un premier temps, le creuset placé en position verticale, ainsi qu'un bouchon conique, sont chauffés à environ 1600°C dans le but de les nettoyer. Après l'incorporation des réactifs, l'eau résiduelle, éventuellement adsorbée sur les surfaces, est retirée par chauffage du bord supérieur du creuset à environ 700°C pendant 20min. L'ensemble est ensuite refroidi sous vide. Le couvercle est soudé sur le creuset pour obtenir un réacteur étanche. Le réacteur est chauffé à 1900°C durant 20min, suite à quoi l'ensemble du dispositif est trempé. Afin de minimiser les différences de composition dans le volume produit, le creuset est placé dans un four rotatif (60rpm) à flux d'argon, chauffé à 1750°C pendant 60min. L'échantillon cristallise en laissant le vase refroidir lentement dans le four en rotation permanente.

3.4.1.2 *Synthèse de micas fluorés*

Les échantillons de micas fluorés hydratés sont préparés à partir d'un metakaolin et d'un oxyde magnésien par Sridhar Komarneni (Komarneni et al. 2005). La kaolinite de Georgie, Clay Minerals Society Source Clay KGa-1, faiblement cristalline, a été utilisée comme source d'aluminosilicate après une calcination à 700°C pendant 18h, devenant ainsi une metakaolinite. Sans traitement KGa-1 a une composition de : 43.9 wt.% SiO₂, 38.5 wt.% Al₂O₃, 2.08 wt.% TiO₂, 0.98 wt.% Fe₂O₃, 0.15 wt.% FeO, and 0.03 wt.% MgO. La metakaolinite est adjointe d'un oxyde magnésien, afin de représenter 50% du mélange complété ensuite avec du fluorure de sodium. L'ensemble est chauffé à

890°C dans un creuset en platine pendant 24h. Les composés sodique et fluoré sont ajoutés en excès alors que le précurseur metakaolinite/MgO est ajouté mélangé en proportion stoechiométrique pour obtenir la charge désirée. Ces échantillons de formule : $\text{Na}_x\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés par Komarneni et al. (2005) et présentent des charges allant de $x = 1$ à 3° par maille, allant ainsi de la smectite fluorée jusqu'au mica « quasi » dur, fluoré et hydraté.

3.4.2 Synthèse hydrothermale

L'ensemble des synthèses précédemment évoquées ne permet que la synthèse d'échantillons fluorés, en lien avec la forte température de traitement des échantillons. Pour obtenir des échantillons hydroxylés, nous nous reporterons sur les synthèses hydrothermales. Ces dernières ont été effectuées par Jean-Louis Robert à l'IMPMC ainsi qu'au laboratoire ISTerre. Cette méthode de synthèse permet également de synthétiser des échantillons hydroxylés. La cristallinité des échantillons est comparable à celle des échantillons naturels, offrant ainsi un bon analogue à ces minéraux.

3.4.2.1 Composés de départ

Les composés de départ utilisés dans ces synthèses sont des gels, composés amorphes, finement divisés et très réactifs, préparés selon une méthode dérivée de celle décrite par Hamilton and Henderson (1968). Les composés précurseurs sont Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, et TEOS comme source de silice (TEOS = tétraéthylorthosilicate: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$). On commence par transformer les nitrates solides en solutions aqueuses concentrées, qui sont ensuite titrées par gravimétrie. On évite d'utiliser directement les nitrates sous forme solide pour la préparation des gels car ces nitrates sont très hygroscopiques, et leur stoechiométrie en eau n'est pas constante (> 6 ou $9 \text{ H}_2\text{O}$ par molécule de nitrate), surtout si le flacon qui les contient a déjà été ouvert.

Puis on ajoute successivement les solutions de nitrates en quantité voulue, par pesée, pour atteindre la composition souhaitée. Puis, les carbonates préalablement séchés à l'étuve à 120°C environ, par pesée, en quantité voulue selon la composition visée. On additionne d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) servant de solvant commun à la solution de nitrates et au TEOS, qui sont immiscibles. La quantité voulue de TEOS, est ajoutée par pesée, et en respectant la stoechiométrie finale souhaitée. Le gel précipite en ajoutant de l'ammoniaque (NH_4OH) par petites quantités, toujours en remuant, jusqu'à l'obtention

d'une pâte très compacte. La solution précipitée est ensuite mise au repos pour que l'hydrolyse du TEOS soit complète.

Au bout de 24h, le composé est déposé sur plaque chauffante soit sous hotte aspirante soit dans une étuve ventilée. On élimine ainsi l'eau, l'ammoniaque et la matière organique. Une fois bien sec, le contenu est transféré dans un bécher de silice ou dans un creuset d'alumine de taille convenable, et chauffé progressivement jusqu'à 600°C. Entre $\approx 200^\circ\text{C}$ et $\approx 250^\circ\text{C}$, les nitrates se décomposent en oxydes, produisant des vapeurs rousses de NO_2 . Il faut augmenter la température très progressivement pour éviter une décomposition brutale des nitrates en oxydes et les projections qu'elle provoque. On laisse par la suite refroidir et on broie finement le gel obtenu.

3.4.2.2 Synthèse

Le principe consiste à enfermer, dans une enceinte scellée, le gel de départ et une solution (eau distillée ou solution saline), dans un autoclave qui sera chauffé à la température voulue, par un four électrique, et comprimé soit par un gaz inerte (argon par exemple) soit par de la vapeur d'eau. Pour des synthèses de petites quantités (< 250 mg), on place l'échantillon à synthétiser dans un tube en métal inerte, le plus souvent en or, soudé à l'arc électrique. On peut alors placer plusieurs tubes, contenant des composés différents, dans le même autoclave. Leur nombre est limité par l'espace disponible. Pour des synthèses en grandes quantités (jusqu'à une dizaine de grammes), on travaille dans un grand tube en or ou en argent, fermé par un bouchon serti (c'est-à-dire enfoncé par pression, et non soudé comme dans le cas précédent). Pour ces synthèses en grande quantité, on place le tube contenant le gel et l'eau dans un autoclave de type « à joint froid », encore appelé de type Morey, du nom de son inventeur.

L'autoclave est constitué d'un corps métallique en acier inoxydable, fermé par un piston qui porte un joint annulaire de cuivre pour assurer l'étanchéité. L'autoclave est entièrement plongé dans un four soigneusement calorifugé. La température de l'expérience est mesurée par un thermocouple introduit dans la paroi de l'autoclave, et la pression est calculée à partir du diagramme PVT de l'eau. La quantité d'eau à introduire pour obtenir la pression désirée dépend donc de la température à laquelle on

travaille. Ces valeurs sont tabulées. Par exemple, pour la synthèse des saponites, on a travaillé à 400°C et 1 kbar de pression d'eau, ce qui correspond à un taux de remplissage du volume libre de l'autoclave égal à 69%.

La durée des synthèses dépend principalement de la température à laquelle on travaille, on considère en moyenne un mois pour 400°C.

3.5 Simulation Monte Carlo dans l'espace Grand canonique

Il n'est pas aisé d'introduire la physique statistique, et de ce fait la section qui suit ne se veut pas exhaustive, tant le champ d'étude est large. Nous rappellerons donc ici les notions de base ainsi que celles appliquées au sein de cette thèse.

3.5.1 Les ensembles en mécanique statistique

Pour donner une définition aux « ensembles » nous citerons ici l'exemple de Prausnitz et al. (1998)

- « Dans une boîte (qui représente le système réel) se trouvent six balles de même taille mais de couleurs différentes : une blanche, deux rouges et trois vertes. Sans regarder, on tire une balle au hasard, on note sa couleur et on la remet dans la boîte. Si on répète cette opération plusieurs fois, on va trouver que le nombre total de balles blanches, rouges et vertes tirées va apparaître dans les proportions 1 : 2 : 3 respectivement. Imaginons, maintenant, que l'on dispose de mille boîtes identiques à la boîte précédente, chacune contenant les mêmes types et nombres de balles : ces mille boîtes représentent un ensemble. Si on tire cette fois, instantanément, une balle de chaque boîte et on note sa couleur, la proportion du nombre total des balles blanches, rouges et vertes obtenues respectera de nouveau le rapport 1 : 2 : 3 respectivement. L'objet de la mécanique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système. »

Finalement on peut retenir qu'un ensemble statistique est une construction composée d'un très grand nombre de systèmes visant à reproduire la thermodynamique du système étudié.

Les systèmes, en physique classique, sont décrits par leurs états thermodynamiques, ces derniers étant caractérisés par leurs propriétés macroscopiques telles que la température T , la composition du système X ou encore le volume V . Ainsi à l'échelle macroscopique, il sera aisé de calculer la pression ou la température d'un gaz parfait. Cependant, si la seule image qui nous était donnée de ce système n'était pas macro mais microscopique, on observerait une fluctuation incessante de molécules, décrivant alors une infinité de positions. Une telle conception est bien loin d'une valeur macroscopique telle que la température. A titre d'exemple, une mole contient $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes, la définition de la configuration du système à cette échelle est incommensurable.

Pour répondre à ce problème, Maxwell, Boltzmann et en particulier Gibbs, ont énoncé le postulat suivant :

- « Afin de calculer la valeur de n'importe quelle propriété thermodynamique mécanique (par exemple la pression), on calcule sa valeur dans chacun des états quantiques en cohérence avec les quelques paramètres nécessaires pour spécifier le système au sens macroscopique et on fait la moyenne en attribuant le même poids à chaque état quantique possible. »

Autrement dit, une moyenne effectuée sur une suite d'états du même système est équivalente à la moyenne effectuée sur une suite de systèmes différents mais intrinsèquement identiques. Si on considère u , une grandeur mécanique caractéristique du système, pouvant prendre une des valeurs discrètes de $r : u_1, u_2, \dots, u_r$ avec les probabilités associées $P_1, P_2, \dots, P_r$. u prendra la valeur u_i dans A_i systèmes avec $A_i = P_i A$. Si le nombre de systèmes A tend vers l'infini, on aura la valeur moyenne de la grandeur sur l'ensemble statistique : $\langle u \rangle_A = \sum_{i=1}^r P_i u_i$. On parle de la « moyenne d'ensemble ». On associera chacune des moyennes d'ensemble de grandeurs mécaniques microscopiques à une observable macroscopique.

Gibbs a montré que différentes contraintes macroscopiques conduisent à différents types d'ensembles, ayant chacun des caractéristiques particulières. Parmi tous les ensembles thermodynamiques aux variables indépendantes, trois sont couramment utilisés dans le cadre de la simulation eau-argile :

- L'ensemble NVT (« canonique ») :
Dans cet ensemble, N le nombre d'atomes présents, V le volume de la boîte de simulation et T la température du système sont fixes. Cet ensemble permet de trouver un équilibre des positions atomiques.
- L'ensemble NPT (« isobare - isotherme ») :
L'ensemble isobare-isotherme fixe N et T comme précédemment mais laisse le volume variable en contraignant P la pression. Ce système va donc permettre, ici aussi, de trouver un état d'équilibre des molécules présentes, mais également de permettre une variation du volume de la boîte et conséquemment une variation de l'épaisseur des feuillets dans le cadre de la simulation d'argiles.
- L'ensemble μ VT (« grand canonique ») :
L'ensemble Grand Canonique, sur lequel nous reviendrons car c'est celui utilisé au sein de cette thèse, fixe μ le potentiel chimique, V et T . Ce faisant, on

autorise l'échange d'atomes au sein de la boîte de simulation. On pourra en déduire les positions atomiques pour une pression partielle de vapeur d'eau (représenté par μ) ici considérée comme un gaz parfait et un volume (distance basale) donné, tout en trouvant un équilibre sur les quantités de molécules introduites.

Il est bien entendu possible, selon les conditions thermodynamiques qui nous intéressent pour un problème particulier, de créer un nouvel ensemble statistique et effectuer le travail de détermination de la probabilité de trouver le système dans un état donné.

3.5.2 Simulation

3.5.2.1 La méthode Monte Carlo

Dans le cadre de la modélisation d'un système physique donné, il est quasiment impossible d'effectuer le calcul complet des positions atomiques présentant une configuration thermodynamique satisfaisante. Pour résoudre ce problème, nous allons considérer un algorithme reposant sur l'utilisation de nombres aléatoires et des probabilités statistiques. Cette méthode dite Monte Carlo, peut s'appliquer à tous les champs disciplinaires où la génération de nombres aléatoires permet la résolution de problèmes (procédé militaire, prédiction financière etc.). Cette méthode permet de générer, de manière aléatoire, des configurations parmi l'infinité des possibles. Les systèmes informatiques sont codés sur un nombre fini d'octets. Les générateurs de nombres aléatoires se retrouvent donc fatalement périodiques, à plus ou moins courte période, en fonction de la quantité d'octets alloués à la représentation numéraire. Dans le cas où le nombre de simulations est supérieur à la période des générateurs, alors les résultats des simulations Monte Carlo sont invariablement faux. Pour se soustraire à cette limitation, il est indispensable de considérer un générateur de nombre aléatoire à distribution uniforme ainsi qu'une période de génération bien supérieure au nombre de tirages. Cette technique est moins coûteuse en temps de calcul car elle ne nécessite pas le calcul des forces qui agissent sur les molécules et reste particulièrement adaptée à l'étude des systèmes en équilibre (phase isolée ou équilibre de phase) en générant des instantanés figés.

3.5.2.2 Le champ de force et interaction inter-atomique

Dans le cadre de la mécanique moléculaire, un champ de force est un ensemble de potentiels et de paramètres permettant de décrire la structure de l'énergie potentielle

d'un système de particules. La forme fonctionnelle de base d'un champ de force comprend les termes de liaisons des atomes liés par des liaisons covalentes, et les termes d'interactions (termes dits non-liés ou non-covalents) qui décrivent les interactions à longue portée (électrostatique et de Van der Waals). Les simulations effectuées au sein de cette thèse se basent sur le champ de force ClayFF, qui a été largement employé durant ces dernières années. Sa base de calcul repose sur des données structurales et spectroscopiques de nombreux minéraux hydratés. Il a, de ce fait, montré de très bons résultats pour la simulation de tels minéraux. De plus, ClayFF a la particularité d'avoir été décrit en ne tenant compte d'aucune liaison covalente entre les différents atomes de l'argile. La cohésion de l'édifice atomique passe uniquement par les interactions non-liées. Ce champ de force attribue également différentes charges en fonction des substitutions. En effet, les zones présentant des substitutions verront alors une augmentation de charge reportée sur les oxygènes adjacents.

La liste des champs de force est importante et ne se limite pas à ClayFF. Souvent, un champ de force est décrit pour un matériau particulier, sans possibilité d'étendre sa gamme de compétence. Les bons résultats de ClayFF sur les structures TOT hydratées doublés de sa méthode de conception le rendant extrêmement souple à l'utilisation, justifient ici son utilisation.

Les molécules d'eau, quant à elles, nécessitent également d'être prises en compte via un modèle. Les modèles les plus simples considèrent la molécule d'eau comme rigide et se fondent sur les interactions non-liantes. Les plus couramment utilisés sont les modèles SPC et SPC/E. Le choix d'un modèle repose essentiellement sur les propriétés d'eau pouvant être reproduites. En effet, à ce jour, il n'y a pas de modèle unifiant convenablement la totalité des propriétés physico-chimiques de l'eau. SPC fonctionne via l'attribution, sur trois sites H-O-H, de paramètres de Van der Waals et d'angles de liaisons permettant de reproduire la géométrie des molécules d'eau. SPC/E, la version « extended » ajoute une correction de polarisation moyenne à la fonction d'énergie potentielle. ClayFF a été bâti autour du modèle SPC de l'eau, néanmoins certaines études (Ferrage et al. 2011) ont montré que les résultats pouvaient être, dans certains cas, meilleurs avec SPC/E, en particulier pour reproduire les quantités d'eau interfoliaire vis-à-vis des données expérimentales. Au sein de cette étude, nous testerons systématiquement ClayFF en SPC et SPC/E, et le modèle choisi sera celui le plus en adéquation avec les données des isothermes de sorption de vapeur d'eau.

3.5.2.3 Paramètres régissant la modélisation ClayFF

Une fois l'ensemble adéquat choisi, le processus Monte Carlo tend à minimiser l'énergie électrostatique du système eau-argile calculée sur la base des interactions interatomiques. L'énergie électrostatique du système va correspondre à la somme des interactions Coulombienne (E_{Coul}) et Van der Waals (E_{VDW}) (Cygan et al. 2004):

$$E_{electrostatique} = \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}^{E_{Coul}} + \overbrace{\sum_{i \neq j} D_{o,ij} \left[\left(\frac{R_{o,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{o,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]}^{E_{VDW}} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

avec r_{ij} la distance entre les atomes i et j de charges partielles respectives q_i et q_j ; e la charge de l'électron ($1.60218 \cdot 10^{-19} \text{C}$) et ϵ_0 la permittivité du vide ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{C}^2/\text{Jm}$). $R_{o,ij}$ et $D_{o,ij}$ sont des paramètres empiriques, respectivement de distance et d'énergie pour la paire d'atomes ij considérée. Ces derniers sont calculés à partir des paramètres R_o et D_o tels que :

$$R_{o,ij} = \frac{R_{o,i} + R_{o,j}}{2} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$D_{o,ij} = \sqrt{D_{o,i} D_{o,j}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Finalement, les interactions interatomiques sont calculées à partir des paramètres R_o , D_o et q . On parle de champ de force pour ces sets de paramètres attribués à chaque atome d'une simulation.

- Interactions à courte distance

L'énergie de Van der Waals est ici prise en compte au travers des paramètres R_o et D_o . Ce sont les paramètres de Lennard-Jones. Bien souvent dans la littérature, plusieurs expressions de ces paramètres sont possibles. ClayFF les considère tels que dans l'équation (Eq 3.4). Il n'est néanmoins par rare de les retrouver sous la forme $V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$. On voit ici le lien avec E_{VDW} effectué via un changement de variable où : $R_o = 2^{1/6} \sigma$ et $D_o = \epsilon$.

Le paramètre Lennard-Jones σ représente la distance finie où le potentiel inter-particulaire est nul, r la distance inter-particulaire et ϵ la profondeur du puits de potentiel (cf. Figure 3-6).

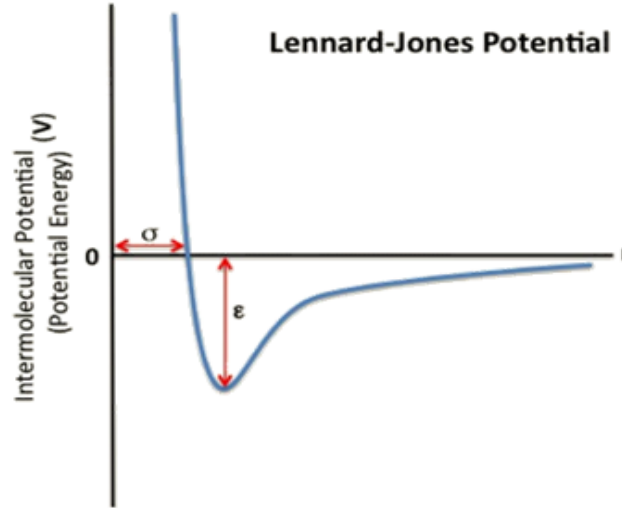


Figure 3-7 Potentiel interatomique en fonction de la distance de deux particules.

Ce paramètre décroît rapidement à mesure que la distance augmente. Deux particules se retrouveront ainsi à la distance r la plus stable au minimum du puits de potentiel.

- Interaction longue distance

Les interactions coulombiennes, à l'inverse, modèlent les interactions longues distances. Ici, aucun changement de variable n'est effectué et les champs de force tiennent directement compte du paramètre de charge atomique q . Pour évaluer plus facilement les interactions longue portée, on utilise une somme d'Ewald. Cette somme s'applique dans le cadre du calcul de l'énergie électrostatique longue portée résultant de l'interaction de charges ponctuelles dans un système aux conditions limites périodiques. On considère alors le potentiel électrostatique comme une somme de deux séries convergeant rapidement en un terme constant.

$$E_{Ewald} = \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}^{E^{\text{réel}}} + \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{|k| \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp\left\{-\frac{k^2}{4\alpha}\right\}}^{E^{\text{Fourier}}} + \overbrace{\frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2}^{E^{\text{propre}}} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

$E^{\text{réel}}$ représente l'énergie d'interaction dans l'espace réel, E^{Fourier} est sa valeur dans l'espace imaginaire de Fourier et E^{propre} est le terme propre. Leurs expressions sont indiqués (Eq 3.9) (Leach, 2001). V est le volume de la boîte de simulation, α représente la largeur de la gaussienne, k est un vecteur d'onde résultant de la transformée de Fourier, $\rho(k)$ est la densité de charge de toutes les charges ponctuelles et de leurs images, et erfc est la fonction d'erreur complémentaire. La somme d'Ewald a pour

avantage d'offrir une convergence rapide du terme longue portée en le considérant dans l'espace de Fourier, là où les interactions courtes distances se font dans l'espace réel.

Table 3-1 Exemple de paramètres du champ de force ClayFF

Species	Charge (e)	D_0 (kcal/mol)	R_0 (Å)
water H	0.4100	0.0000	0.0000
hydroxyl H	0.4250	0.0000	0.0000
water O	-0.8200	0.1554	3.5532
bridging O with octahedral substitution	-1.0500	0.1554	3.5532
bridging O with substitution	-1.1808	0.1554	3.5532
hydroxyl O	-1.0808	0.1554	3.5532
tetrahedral Si	2.1000	1.84E-06	3.7064
octahedral Al	1.5750	1.33E-06	4.7943
octahedral Mg	1.3600	9.03E-07	5.9090
aqueous Na	1.0000	0.1301	2.6378

3.5.2.4 *Limites périodiques et image minimale*

Nous considérerons sur une boîte de simulation rigide formée par trois espaces interfoliaires. Chaque feuillet se compose de 6×4 mailles selon les directions (a,b). On considérera un déplacement de $-a/3$ entre les feuillets entraînant une configuration face à face des cavités ditrigonales. Pour empêcher les effets de « bord » à proximité des limites de la boîte, on applique des conditions périodiques sur ces limites. Chaque boîte est ainsi répliquée dans les trois dimensions de l'espace. Si un atome quitte la boîte originale, les répliques du mouvement feront alors rentrer à l'opposé ce même atome dans la boîte originale. Finalement le nombre total de particules reste inchangé.

Dans le cadre de la modélisation, l'introduction des conditions de bordure de la boîte de simulation peuvent entraîner un mauvais comptage des interactions inter atomiques en bordure des particules. Pour se soustraire à cette limitation, on considère une image minimale. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'évaluer l'interaction entre une molécule A et une molécule B, on recentra la boîte de simulation sur A et seule l'interaction A-B au sein de cette boîte sera comptée.

4 INTERLAYER STRUCTURE MODEL OF TRI-HYDRATED LOW-CHARGE SMECTITE BY X-RAY DIFFRACTION AND MONTE CARLO MODELING IN THE GRAND CANONICAL ENSEMBLE.

American Mineralogist **99**(8-9): 1724-1735 (2014)

10.2138/am.2014.4846

Baptiste Dazas^{1,2,*}

Eric Ferrage³

Alfred Delville⁴

Bruno Lanson^{1,2}

- (1) Univ. Grenoble Alpes, ISTerre, F-38041 Grenoble, France.
- (2) CNRS, ISTerre, F-38041 Grenoble, France.
- (3) Univ. Poitiers – CNRS, IC2MP–HydrASA, F-86022 Poitiers, France.
- (4) Univ. Orléans – CNRS, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, F-45071 Orléans, France

* Corresponding author. E-mail: baptiste.dazas@ujf-grenoble.fr

4.1 Abstract

The present study aims primarily at refining a structure model for interlayer cations and H₂O molecules in tri-hydrated (3W) smectite ($d_{001} = 18\text{-}19\text{ \AA}$). The $< 2\text{ }\mu\text{m}$ fraction of the SWy-2 source clay (low-charge montmorillonite) was saturated by Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ or Na⁺ cations, before collection of X-ray diffraction (XRD) patterns at 98% relative humidity. Experimental d_{001} values derived for the essentially homogeneous 3W hydrates provided volume constraints for Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. Computed atomic density distribution of interlayer species were used in turn to calculate XRD intensities of 00/ reflections. The agreement between calculated and experimental 00/ intensities allowed validating the GCMC results of both interlayer H₂O content and distribution of interlayer species (cations and H₂O molecules). Computed atomic density profiles do not correspond to the usual model of three discrete planes of H₂O molecules but rather exhibit two sharp planes of H₂O molecules wetting the clay surfaces (at $\sim 2.7\text{ \AA}$ from the clay layer surface). Additional H₂O molecules belong to cation hydration shells or define a poorly organized ensemble filling internal voids. This alternative model suggests that the stability of the 3W hydrate results from the dual interaction of some H₂O molecules with interlayer cation, through their second hydration shell, and with the 2:1 clay surface. Computed atomic density profiles were approximated to propose an interlayer structure model for 3W smectite. This simplified model includes two sets of two planes (symmetrical relative to the interlayer mid-plane) for H₂O molecules and one set for interlayer cations. This model allows reproducing experimental XRD patterns for the different samples investigated and thus represents a valid set of parameters for routine quantitative analysis of XRD profiles in an effort to determine smectite reactivity close to water saturated conditions. Implications of such studies are crucial to provide experimental constraints on the behavior of the main vector of element transfer under conditions common in surficial environments and prevailing in waste repositories. In addition, the present study provides an experimental validation of structure models derived from the widely used ClayFF model, and thus allows its use to predict the fate of water in clayey systems close to water saturated conditions.

Keywords: Crystal structure, smectite-water, tri-hydrated, water in smectite interlayer, montmorillonite, X-ray diffraction, Monte-Carlo, simulation.

4.1.1 Introduction

Smectite clays are ubiquitous in surface environments and sedimentary rocks, frequently as a major mineral component. Smectite layered structure is composed of two tetrahedral sheets sandwiching an octahedral sheet to form a TOT or 2:1 layer. Isomorphic substitutions by lower-valence cations occurring in tetrahedral and/or octahedral sheets induce a net negative charge of the TOT layer. This deficit is compensated for by the presence in the interlayer space of exchangeable cations whose hydration properties control smectite colloidal behavior and crystalline swelling (Mooney et al. 1952; Sato et al. 1992; Berend et al. 1995; Boek et al. 1995b; Cases et al. 1997; Young and Smith 2000; Marry and Turq 2003). The latter is characterized by the stepwise expansion of the layer-to-layer distance with increasing water activity. This expansion has been commonly described in the literature as the incorporation of 1, 2, and, less frequently, 3 planes of interlayer H₂O molecules, leading to the well-known 1W ($d_{001} = 11.6\text{-}12.9 \text{ \AA}$), 2W ($d_{001} = 14.9\text{-}15.7 \text{ \AA}$), and 3W ($d_{001} = 18\text{-}19 \text{ \AA}$) hydration states, in addition to the dehydrated one (0W, $d_{001} = 9.6\text{-}10.2 \text{ \AA}$ – ((Nagelschmidt 1936; Bradley et al. 1937; Hendricks and Merrill 1938; Mooney et al. 1952; Norrish 1954; Walker 1955). Smectite hydration plays a pivotal role in the physical and chemical behaviors of the environments where smectite is found (Burst 1969; Bouma et al. 1977; Vrolijk 1990; Matsuda et al. 2004; Takahashi et al. 2005; Boutareaud et al. 2008; Boullier et al. 2009b; Tertre et al. 2011a; Tertre et al. 2011b; Bittelli et al. 2012). More specifically, smectite hydration degree can strongly impact dynamical properties of interlayer cations (Malikova et al. 2006; Malikova et al. 2007; Malikova et al. 2010a; Marry et al. 2011; Michot et al. 2012) and thus the transfer and fate of H₂O and pollutants. For example, the prediction of radionuclide migration in clay-based engineered barriers is controlled essentially by smectite influence on solute transfers (Turner et al. 1996; Baeyens and Bradbury 1997; Suzuki et al. 2004; Tournassat et al. 2004; Van Loon et al. 2004; Tertre et al. 2005; Tertre et al. 2006; Glaus et al. 2007; Gates et al. 2009; Sanchez et al. 2009).

Smectite hydration and interlayer structure of 0W, 1W, and 2W hydrates have been extensively studied for decades both from experimental and computational perspectives, mainly using X-ray diffraction (XRD) and Monte Carlo simulations (Fu et al. 1990; Boek et al. 1995a, 1995b; Chang et al. 1995; Skipper et al. 1995; Karaborni et al.

1996; Chang et al. 1997; Moore and Reynolds 1997; Zeng et al. 2004; Meleshyn and Bunnenberg 2005; Smith et al. 2006; Sakharov and Lanson 2013) and references therein), respectively. These studies provided a comprehensive picture of interlayer H₂O and cation configurations in both 1W and 2W hydration states, leading to structure models commonly used for the calculation of XRD profiles. Such calculations have allowed investigating smectite reactivity under various conditions such as cation exchange, water activity, and temperature (Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2007a; Oueslati et al. 2009; Dazas et al. 2013). No structure model is available for the 3W hydrate however, likely because of the scarcity of experimental studies devoted to this hydration state. The 3W smectite interlayer structure was thus approximated as a marginal contribution from XRD data (Pons et al. 1981b, 1981a; Cases et al. 1992; Berend et al. 1995; Cases et al. 1997; Kawamura et al. 1999; Holmboe et al. 2012; Dazas et al. 2013) or derived from theoretical simulations (Chang et al. 1995; Tambach et al. 2004; Tao et al. 2010) without quantitative comparison with independent data. Modeling of XRD data from 3W-smectite containing structures and mixtures thus remains highly imprecise despite the overwhelming presence of this hydration state under conditions close to water saturation, where most of the solute transfer processes occur (Melkior et al. 2005; Van Loon et al. 2005; Melkior et al. 2007; Melkior et al. 2009; Appelo et al. 2010).

In the present study, the interlayer structure of 3W montmorillonite was investigated for four interlayer cations (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ and Na⁺). Within this scope, results from XRD profile modeling and Monte Carlo simulations performed in the Grand Canonical ensemble were thus collated, following a strategy similar to that used by (Ferrage et al. 2011) for 1W and 2W saponites. Upon validation, molecular simulation results are used (i) to gain a comprehensive understanding of the parameters controlling the structure and stability of the 3W hydrate and (ii) to derive a simplified interlayer structure model allowing the routine calculation of XRD profiles.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Samples

The SWy-2 reference montmorillonite from the Source Clay Repository (<http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCavailable.html>) was used. This

montmorillonite is originally Na-saturated, and exhibits a low octahedral charge and extremely limited tetrahedral substitutions with structural formula $[(\text{Al}_{3.00}\text{Mg}_{0.52}\text{Fe}_{0.43})(\text{Si}_{7.97}\text{Al}_{0.03})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{M}^{+}_{0.70}$ ($< 2 \mu\text{m}$ size fraction – (Stucki et al. 1984; Mermut et al. 2001). The $< 2 \mu\text{m}$ fraction was obtained by centrifugation and used to prepare 4 samples with a variety of interlayer cations. Ion exchange was performed at room temperature with 1 mol.L^{-1} aqueous solutions of Mg-, Ca-, Ba-, and Na-chlorides. SWy-2 suspensions were shaken mechanically for 24 h in each saline solution ($\sim 50 \text{ mg}$ of solid in $\sim 50 \text{ mL}$ solution) before separation of the solid fraction by centrifugation and addition of fresh saline solution. Saturation steps were repeated three times to ensure a complete cation exchange. Removal of the excess chloride was then performed by washing the solid three times by immersion for 24 h in deionized water (Siemens® UltraClear, $18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$). Samples are hereafter referred to as Mg-, Ca-, Ba- and Na-SWy.

4.2.2 X-ray diffraction (XRD) and profile modeling of 00l reflections

Oriented slides were prepared for all four samples by drying at room temperature an aqueous clay suspension on a glass slide. XRD patterns were then recorded using a Bruker D8 equipped with a MHG Messtechnik humidity controller coupled to an Anton Paar CHC+ chamber. Intensities were measured with a SolXE Si(Li) solid-state detector from Baltic Scientific Instruments for 4 s per 0.04° 2θ step over the $2\text{--}50^\circ$ 2θ $\text{CuK}\alpha$ range. The divergence slit, the two Soller slits, the antiscatter and resolution slits were 0.3° , 2.3° , 2.3° , 0.3° , and 0.1° , respectively. Samples were initially equilibrated at $\sim 50\%$ relative humidity (RH) in the chamber. The humidity was then increased steadily up to $98\%\text{RH}$ (~ 5 hour ramps), where diffraction patterns were recorded. Each pattern was recorded twice to ensure the stability of the hydration state. The layer-to-layer distances were found to be $19.23 \text{ \AA}$, $18.93 \text{ \AA}$, $18.90 \text{ \AA}$, and $18.73 \text{ \AA}$ for Mg-SWy, Ca-SWy, Ba-SWy, and Na-SWy, respectively (Table 4-1). The low values determined for the ξ parameter, calculated as the standard deviation of the $l \times d_{00l}$ values (in $\text{\AA}$) for the ten 00l reflections measurable over the $2\text{--}50^\circ$ 2θ range (Table 4-1), indicated a homogeneous 3W state (Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2007c). The algorithms developed initially by Drits and co-workers were used to fit XRD data over the recorded $2\text{--}50^\circ$ 2θ range (Drits and Sakharov 1976; Drits and Tchoubar 1990). Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer

radius, and length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to $45 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, as recommended by Moore and Reynolds (Moore and Reynolds 1997). Additional variable parameters included the size of coherent scattering domains along the c^* axis which was characterized by a maximum value, set to 80 layers, and by a mean value N equal to 7.5, 7.0, 7.5 and 5.7 layers for Mg-SWy, Ca-SWy, Ba-SWy and Na-SWy, respectively. Usual z -coordinates of atoms building the smectite TOT layer (Moore and Reynolds 1997) were used. Consistent with the rational series of d_{001} values, preliminary fits of XRD data revealed a proportion of 3W layers of 97-98% for Mg-SWy, Ca-SWy, and Ba-SWy and of 92% for Na-SWy (Table 4-1).

Table 4-1 Experimental parameters of 3W montmorillonite

Sample	d_{001} value (Å)	ξ parameter (Å)	Layer abundance 3W/2W (%)
Mg-SWy	19.23	0.057	98/2
Ca-SWy	18.93	0.062	98/2
Ba-SWy	18.90	0.042	97/3
Na-SWy	18.73	0.056	92/8

Notes: The layer-to-layer distance (d_{001}) and the relative contents of 3W and 2W layers were determined from the simulation of XRD data. The rationality estimate (ξ) was calculated as the standard deviation of $l \times d_{001}$ values (in Å) for the ten 00/ reflections measurable over the 2–50° 2θ range.

4.2.3 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations

Monte Carlo simulations were performed in the Grand Canonical ensemble (Adams 1974, 1975; Allen and Tildesley 1994) to assess the content of interlayer H_2O and the equilibrium state of interlayer species (H_2O and cations) at 98% RH and 300 K, using a homemade program (Delville 1991; Rinnert et al. 2005; Michot et al. 2007; Porion et al. 2008; Ferrage et al. 2011; Jiménez-Ruiz et al. 2012; Michot et al. 2012). The rigid simulation box included 3 interlayers and related 2:1 layers (Figure 4-1). Each layer encompassed 6 and 4 unit cells along the a and b directions, respectively, with a $-a/3$ layer displacement leading to a face to face configuration for ditrigonal cavities. The layer-to-layer distance was consistent with experimental d_{001} values (Table 4-1). The ideal composition $[(\text{Al}_{3.25}\text{Mg}_{0.75})(\text{Si}_{8.00})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{M}^{+}_{0.75}$ was used for 2:1 layers. Mg-for-Al substitutions were located randomly in each layer with an exclusion rule preventing two Mg atoms from occupying neighboring octahedra. The ClayFF force field (Cygan et al. 2009) and SPC (Berendsen et al. 1981) water model were selected to simulate the

clay-water interactions. Lennard-Jones potentials of interlayer cations derived by (Aqvist 1990) were used. For a given partial pressure, water chemical potential is given by the following relation:

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\mu^0}{kT} + \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

with

$$\frac{\mu^0}{kT} = \ln(\Lambda^3 \times \rho) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

considering H₂O vapor as an ideal fluid, Λ being H₂O de Broglie wavelength (0.238376 Å), k the Boltzmann constant and ρ H₂O vapor density at 300 K (7.7087481×10⁻⁷ molecules.Å⁻³). GCMC simulations encompassed 6 000 blocks, each with 10 000 elementary steps allowing stabilization of interlayer H₂O molecules content. At each step one of the clay interlayers was selected randomly, and with an equal probability an attempt was made (i) to remove a H₂O molecule, (ii) to add a H₂O molecule in a random configuration, or (iii) to move a randomly chosen cation or H₂O molecule. During calculations, an Ewald summation (Heyes 1994) was used in addition to the three-dimensional minimum image convention to ensure the convergence of the electrostatic energy. A final run including 1 000 blocks of 5 000 steps was performed to generate the equilibrium properties of interlayer species and to derive radial cation-H₂O distribution functions and uncertainties on computed parameters (calculated as twice the standard deviation). Finally, interlayer atomic density profiles were subdivided in 40 slices parallel to the layer plane to calculate 00/XRD reflections.

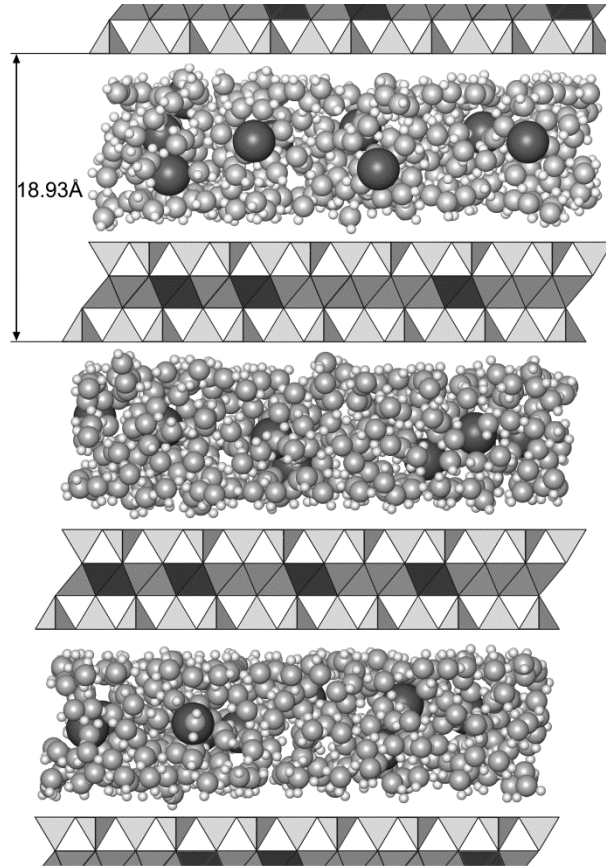


Figure 4-1 Simulation box for Grand Canonical Monte Carlo simulation of 3W Ca-SWy montmorillonite. The rigid box encompasses 6×4 unit cells along the a and b directions, respectively, and three interlayers. The layer-to-layer distance is constrained by experimental d_{001} values. During simulations, the clay box is equilibrated with a water vapor reservoir set at 98% RH. Water molecules can enter or exit the interlayer spaces and all interlayer species (H_2O molecules and cations) can move to reach an equilibrated state.

4.3 Results

4.3.1 GCMC simulations

Atomic density profiles derived from GCMC simulations are shown in Figure 2a, whereas Table 2 reports H_2O contents computed at equilibrium. The latter values are similar for all cations investigated and range from 14.82-16.02 H_2O molecules per formula unit (p.f.u. – Table 4-2). Similarly, atomic density profiles of oxygen and hydrogen display similar features for all samples (Figure 4-2a). Oxygen profiles systematically exhibit two discrete maxima at $\sim 2.7 \text{ \AA}$ from the 2:1 layer surface with a full width at half maximum intensity (FWHM) of $\sim 0.94 \text{ \AA}$. An additional “plane” of H_2O molecules layer is centered on the interlayer mid-plane (Figure 4-2a). Contrasting with the previous set of two discrete maxima, this third “plane” is poorly resolved, indicative of an increased

organizational disorder. Hydrogen profiles are weakly modulated except close to the 2:1 layer surface where two discrete and sharp maxima result from the polarization of H₂O molecules (Ferrage et al. 2011). Finally, cations are located mainly on the interlayer mid-plane (Mg- and Ca-SWy) with the presence of two distinct maxima for Ba- and Na-SWy owing to a slight positional shift towards the 2:1 layer (Figure 4-2a).

Table 4-2 Content and local environment of interlayer H₂O molecules from the first (1HS) and second (2HS) cation hydration shells deduced from GCMC simulations

Sample	Water content (pfu)	1HS				2HS		
		Cat-H ₂ O distance (Å)	nH ₂ O (per cation)	nH ₂ O shared (pfu)	Ionic rad. (Å)/coord. ^a	Cat-H ₂ O distance (Å)	nH ₂ O (per cation)	nH ₂ O shared (pfu)
Mg-SWy	16.02 ± 0.07	2.16	6.19 ± 0.03	0.00	0.72/VI	4.28	13.72 ± 0.40	0.14 ± 0.04
Ca-SWy	15.34 ± 0.05	2.52	7.93 ± 0.06	0.00	1.12/VIII	4.87	15.68 ± 0.45	0.30 ± 0.05
Ba-SWy	15.19 ± 0.06	2.79	9.34 ± 0.12	0.00	1.42/VIII	4.92	15.12 ± 0.44	0.40 ± 0.06
Na-SWy	14.82 ± 0.06	2.43	5.74 ± 0.10	0.10 ± 0.03	1.02/VI	4.73	14.93 ± 0.34	2.22 ± 0.14

Note: Inter-species distances and numbers of H₂O molecules are extracted from the radial distribution functions and hydration number functions, respectively, shown in Figure 5.

^a From Shannon (1976).

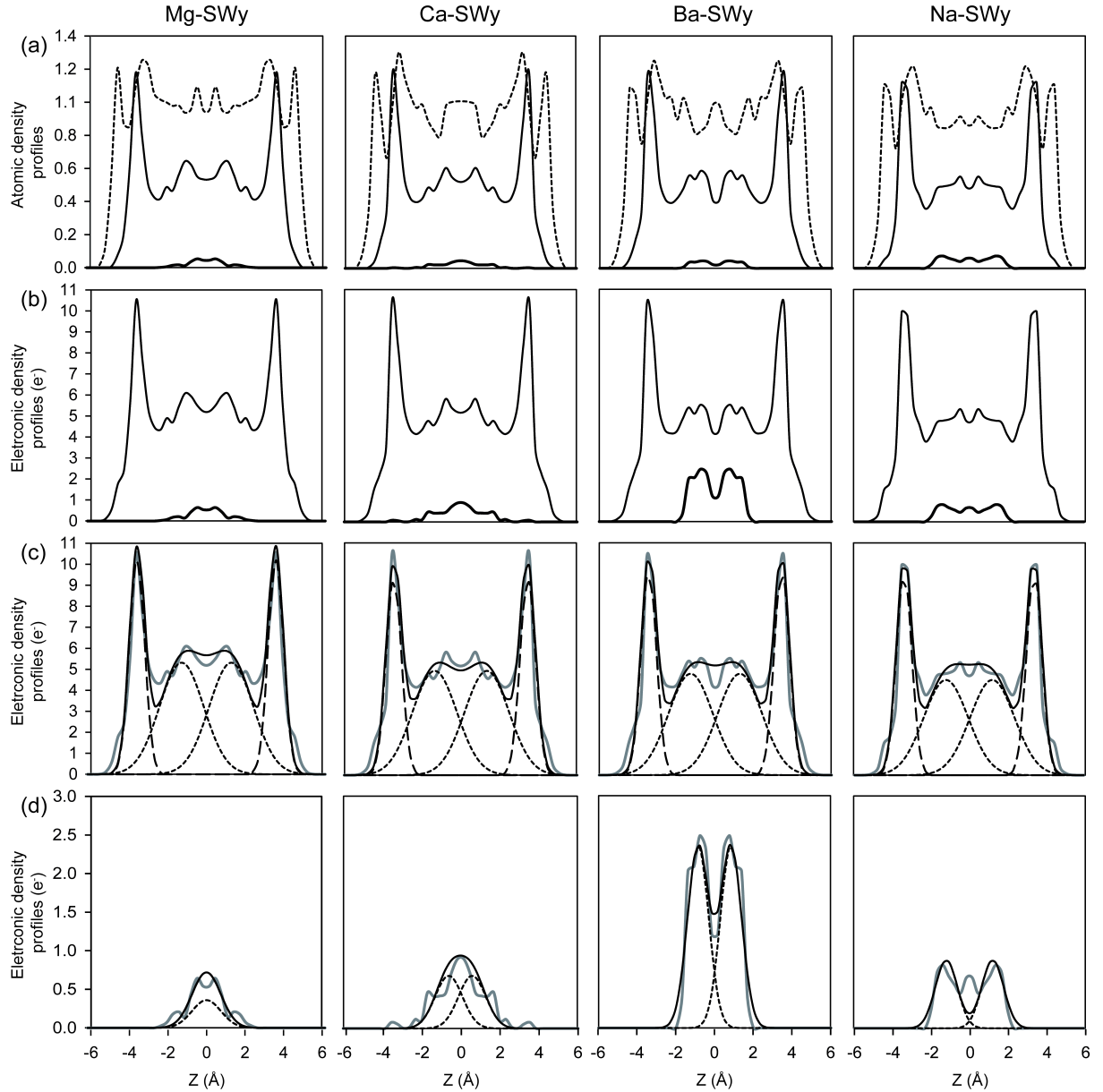


Figure 4-2 Interlayer configurations deduced from GCMC simulations. (a) Atomic density profiles of hydrogen (dotted line), oxygen (solid line), and cations (bold solid line). (b) Electron density profiles for H₂O (solid line) and cations (bold solid line). (c) Comparison between electron density profiles of interlayer H₂O from GCMC simulations (gray solid line) and the approximation by discrete planes of H₂O molecules (dotted line). The solid line sums up the contributions of the different planes for the latter model. (d) Comparison between electron density profiles of interlayer cations from GCMC simulations (gray solid line) and the approximation by discrete planes of cations (dotted line). The solid line sums up the contributions of the different planes for the latter model.

4.3.2 Simulation of 00l reflections with GCMC-computed atomic profiles

Although atomic density profiles are similar for all samples (Figure 4-2a), the sensitivity of XRD towards interlayer species depends on their electron content. GCMC-computed

atomic density profiles can be converted to electronic density profiles (considering neutral atoms) to assess the actual contrast between different interlayer configurations. With 8 and 1 e^- for oxygen and hydrogen, respectively, the electronic density profiles of interlayer H_2O molecules resemble those of oxygen and do not differ strongly from one sample to the other (Figure 4-2b). On the contrary, the Z-contrast is enhanced for cations (Na: 11 e^- , Mg: 12 e^- , Ca: 20 e^- , and Ba: 56 e^-), with additional contrast induced by their contrasting valence. Both effects lead to distinct electronic density profiles as a function of interlayer cation (Figure 4-2b).

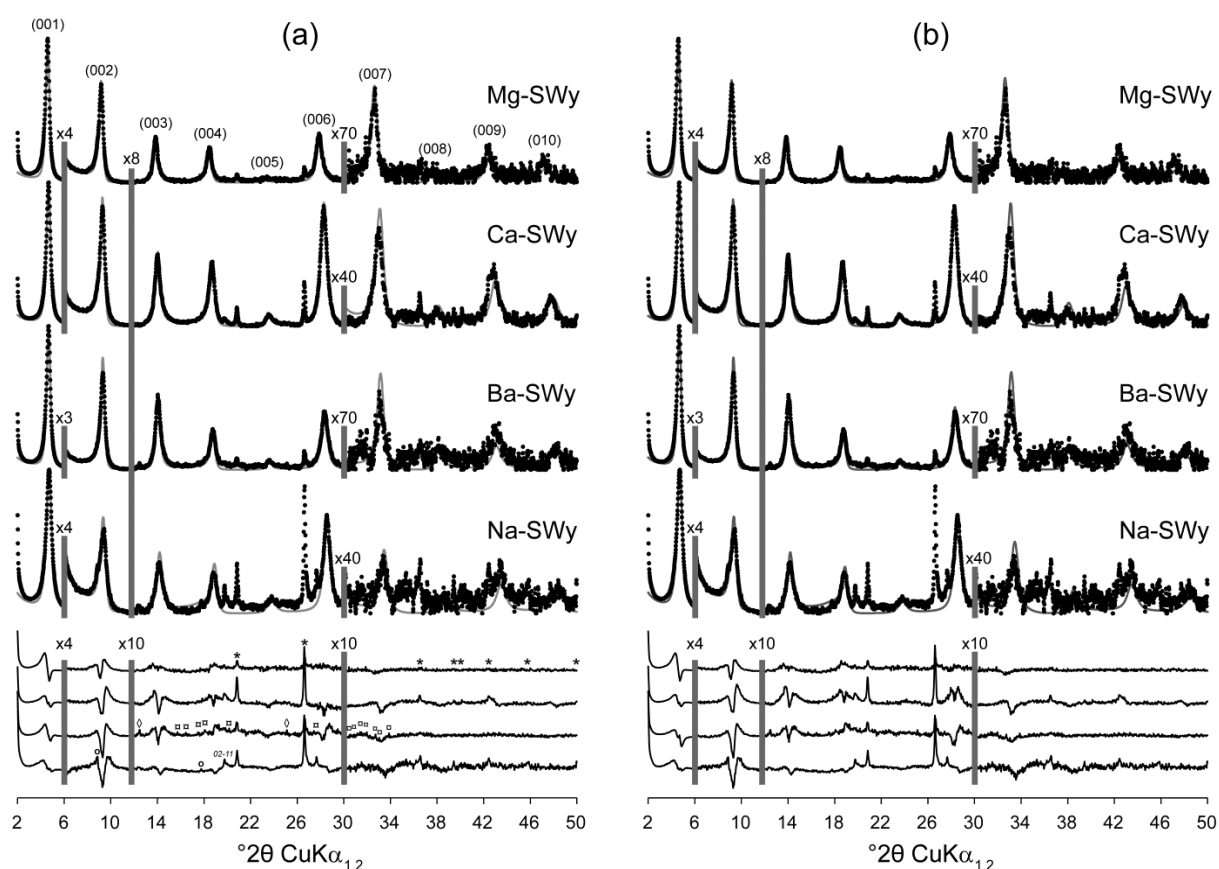


Figure 4-3 Experimental and calculated XRD patterns of 3W montmorillonite. Experimental patterns are shown as solid circles whereas calculated profiles generated from (a) GCMC simulations or (b) simplified interlayer models (see text for details) are shown as gray solid lines. Vertical gray bars indicate the scaling up of the high-angle region intensities with respect to the 2-6° 2θ region. Difference plots are shown at the bottom of the figure and display reflections from accessory minerals.

These electron density profiles may be used in turn to calculate 00/ reflection intensity distributions (Figure 4-3a). The quality of the fit to the data validates the GCMC-computed atomic density profiles shown (Figure 4-2a) and allows using this

computational technique to gain additional insights into the local configuration of interlayer cations and H₂O molecules in 3W montmorillonite.

4.4 Discussion

4.4.1 Assessment of the methodology used to determine interlayer configuration in 3W montmorillonite

4.4.1.1 Validation of GCMC interlayer configuration.

The approach used in the present study to determine the interlayer structure of 3W montmorillonite is similar to that developed by Ferrage et al. (2011) for 1W and 2W synthetic saponites, with the quantitative comparison of GCMC simulations and experimental results. Such quantitative cross-validation represents a step further for the validation of molecular simulations compared to the common qualitative comparison between computational and experimental results (*e.g.*, Kawamura et al. 1999; Greathouse and Storm 2002; Porion et al. 2003; Ferrage et al. 2005c; Heinz et al. 2005; Rinnert et al. 2005; Smith et al. 2006; Tambach et al. 2006). In the present work the number of experimental constraints is reduced compared to the original work of Ferrage et al. (2011) which included neutron and X-ray diffraction data as well as gravimetric measurement of water contents. The interlayer H₂O content of 3W montmorillonite cannot be compared directly to water sorption data owing to the presence of large contents of interparticular (pore) water which precludes the experimental determination of crystalline water at high RH values (Ferrage et al. 2010). The validity of the present GCMC interlayer configurations was not assessed either through the comparison with neutron diffraction data on deuterated specimens (ND-D₂O) to benefit from the additional sensitivity to interlayer D₂O distribution due to the scattering length of the deuterium isotope. (Ferrage et al. 2011) evidenced however a similar sensitivity of both XRD and ND-D₂O to the modeling of water-clay interactions. The good quality fits obtained in the present study (Figure 4-3a) thus indicate a realistic description of clay-water interactions in 3W montmorillonite when using the ClayFF force field and SPC water model. In addition, by using a set of different cations, the present study provides additional information on cation-clay and cation-water interactions. Although interlayer H₂O profiles are similar for all samples, the different scattering factors of cations induce contrasting contributions to XRD (Figure 4-2b),

experimental variations of 00/ reflection intensities being likely related to the cation contribution (Figure 4-3a). Changes affect mainly the 003:004 and 006:007 intensity ratios, differences being most significant for the Ba-SWy (Figure 4-3a), consistent with the high Z-number of Ba.

4.4.1.2 Sensitivity of XRD to interlayer species configuration.

Figure 4 reports two sensitivity tests assessing the accuracy of XRD constraints on the interlayer H₂O content (Table 4-1) and on the position of maxima in the atomic H₂O profile derived from GCMC simulations (Figure 4-2a). The interlayer H₂O content is first modified by $\pm 10\%$ keeping the distribution profile shown in Figure 4-2a. Significant misfit between calculated and experimental XRD intensity profiles arise both from the increasing and from the decrease of interlayer H₂O content (to 17.75 and 14.52 H₂O molecules p.f.u., respectively – Figure 4-4a). Upon normalization to the 001 reflection, an increased interlayer H₂O content induces indeed an intensity increase of the 002, 004, and 006 reflections. Even a $\pm 5\%$ variation of the interlayer H₂O content produces noticeable effect on calculated profiles. In the second test, the interlayer H₂O content was kept unchanged but the distribution profile shown in Figure 2a was stretched along the z-axis thus modifying the position of density maxima, and more specifically that of the two discrete and sharp ones at ~ 2.7 Å from the 2:1 layer. Upon normalization to the 001 reflection, a stretch of the distribution profile inducing a shift of these two density maxima by 0.1 Å results in severe misfits between calculated and experimental XRD profiles (Figure 4-4b). A similar effect was reported by (Ferrage et al. 2011) to result from the 0.15 Å positional shift of the two main planes of H₂O molecules in 2W saponites. Both tests support the accuracy of GCMC configurations computed in the present study, and allow gaining further insights into the interactions of interlayer cations and H₂O molecules with the 2:1 layer.

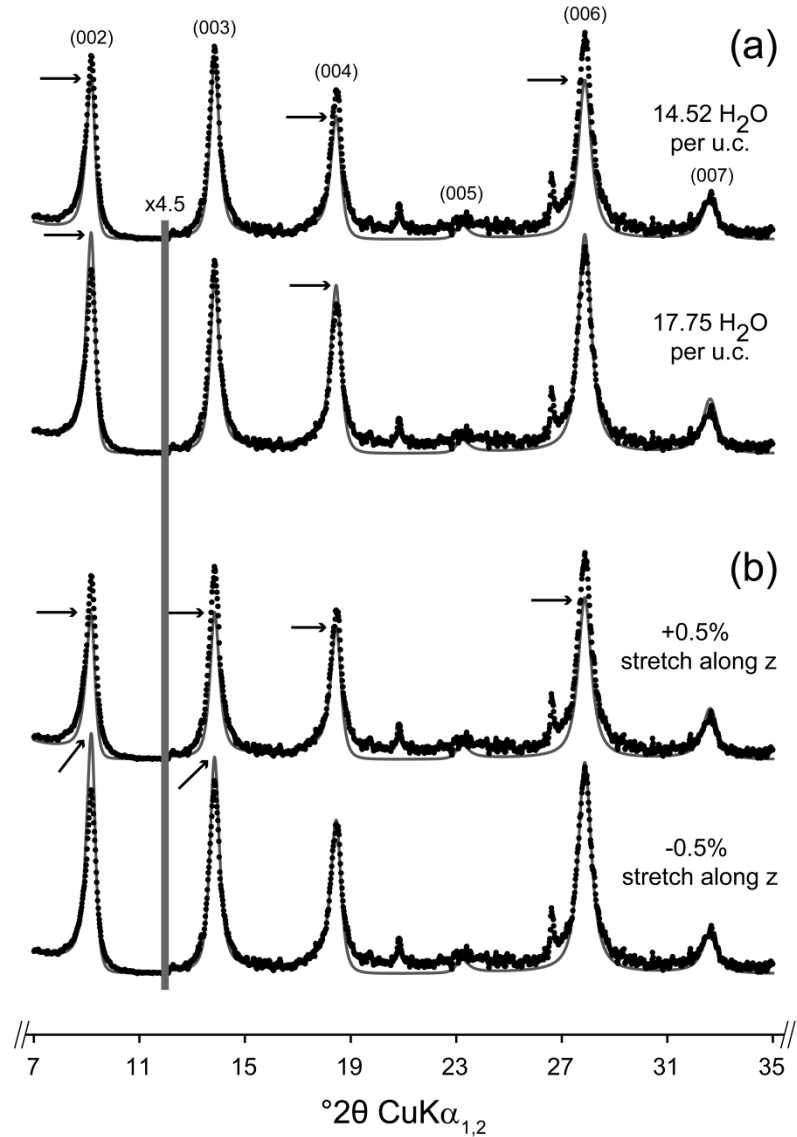


Figure 4-4 Sensitivity tests of calculated XRD profiles to the interlayer configuration for Mg-SWy. (a) Influence of the interlayer H_2O content. The GCMC optimized H_2O content was varied by $\pm 10\%$ (Table 4-2). (b) Influence of the z-coordinates of H_2O molecules. The distribution profile of interlayer H_2O shown in Figure 2a was stretched along the z-axis to shift the two discrete and sharp maxima at $\sim 2.7 \text{ \AA}$ from the 2:1 layer by $0.1 \text{ \AA}$. Arrows indicate significant misfits between experimental and calculated intensities. Others labels and notations as in Figure 3.

4.4.2 Configuration of interlayer H_2O and cations in 3W montmorillonite

Pioneering XRD studies of H_2O structure in hydrated montmorillonite (including the 3W state) led to the hypothesis of several planes of interlayer H_2O molecules (Nagelschmidt 1936; Bradley et al. 1937; Hendricks and Merrill 1938; Mooney et al. 1952; Walker 1955). In these models, H_2O molecules form a pseudo-hexagonal planar network, each plane being composed of about 4 to 6 H_2O molecules p.f.u., the intercalation of one additional plane increasing the layer-to-layer distance by $\sim 3 \text{ \AA}$. Although still considered,

these models differ significantly from the GCMC configurations computed in the present study. Oxygen and hydrogen density profiles reveal indeed two discrete planes of H₂O molecules whereas the “third” plane, which incorporates most of interlayer H₂O molecules, appears broad and poorly defined (Figure 4-2a). Contrasting to lower hydration states, the 3W hydration state ($d_{001} = 18\text{-}19 \text{ \AA}$) cannot be described simply by the juxtaposition of three similar planes of H₂O molecules, each $\sim 3 \text{ \AA}$ thick, and the origin for the stability of the 3W state at $\sim 18.5 \text{ \AA}$ needs to be sought elsewhere. A possible alternative for the existence of a discrete 3W hydration state is the influence of cations and more specifically local cation-water-clay interactions. Consistently, (De La Calle and Suquet 1988) showed that the different d_{001} values observed for Ca-saturated vermiculite when increasing RH (14.66 and $14.92 \text{ \AA}$) were related to distinct configurations of cation hydration shells and contrasting numbers of coordinating H₂O molecules. In addition, these authors determined that layer stacking mode was modified together with the change in hydration shell configuration. The existence of two stable 2W states for Ca-vermiculite was thus interpreted as resulting from the fine interactions between cations, H₂O molecules from their hydration shells, and the 2:1 surfaces, rather than from the steady filling of H₂O planes, as considered at the time. Within this context, molecular simulations thus represent especially relevant probes of local interactions between cations and coordinating H₂O molecules to refine our understanding of the interlayer structure of 3W smectites. The radial distribution function ($g(r)$) of cation-oxygen distances and related number of coordinating H₂O molecules ($N_{\text{H}_2\text{O}}(r)$) are thus plotted in Figure 4-5. The number of H₂O molecules belonging to the first and second hydration shells (1HS and 2HS, respectively) can be derived from the $N_{\text{H}_2\text{O}}(r)$ values on its first and second plateaus (Figure 4-5, Table 4-2).

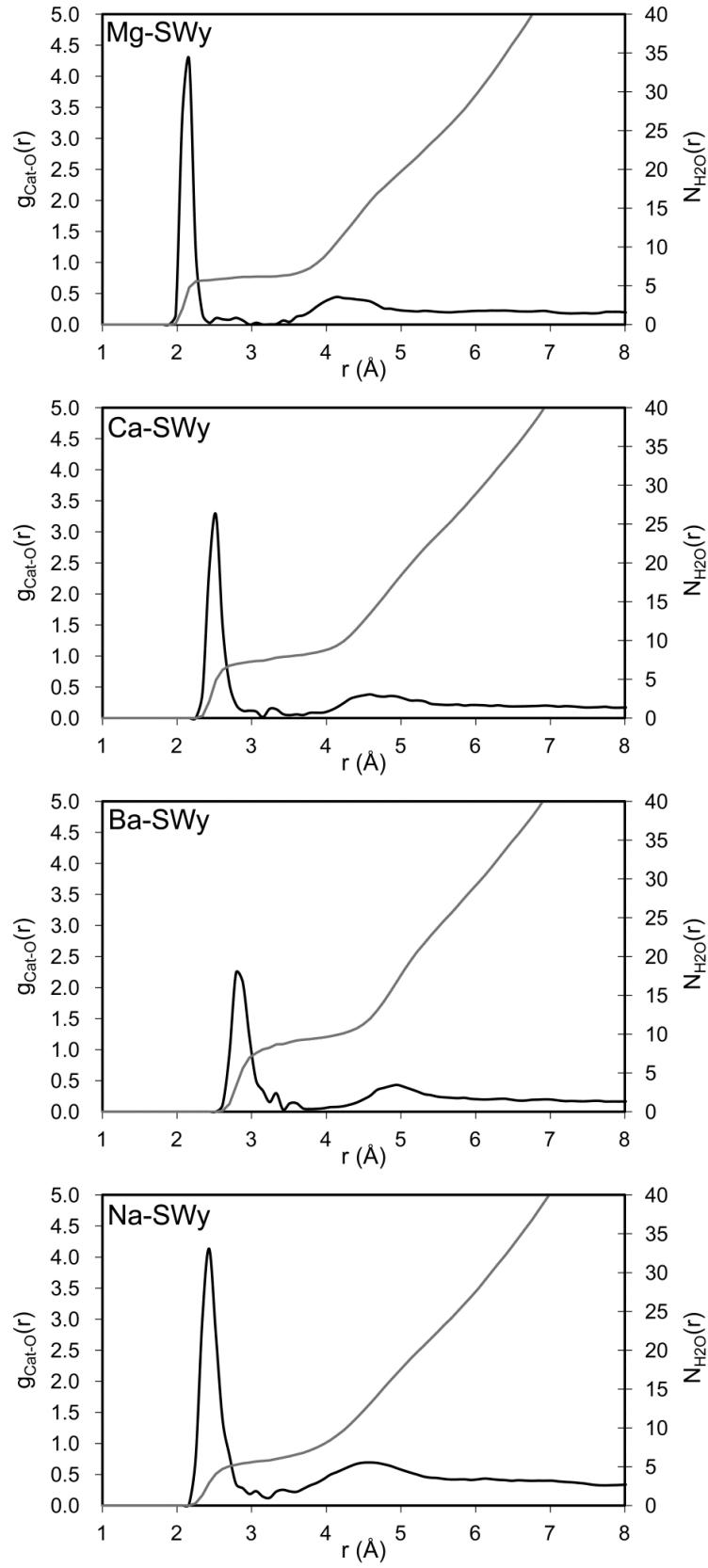


Figure 4-5 GCMC computed radial distribution function [$g_{\text{cat-O}}(r)$ – solid line] and associated number of H₂O molecules around interlayer cations [$N(r)$ – gray solid line].

4.4.3 Configuration of the first and second hydration shells.

The average cation-H₂O distance in 1HS ranges from 2.16-2.79 Å (Mg-SWy and Ba-SWy, respectively – Table 2), and is consistent with cation radii (Shannon 1976). The associated number of H₂O molecules in 1HS obtained for the different cations (Table 4-2) vary from 5.74-9.34 H₂O molecules per cation (Na-SWy and Ba-SWy, respectively – Table 4-2), consistent with literature data on the hydration of sodium (Barnett and Landman 1993; Obst and Bradaczek 1996; Allen et al. 2000; Titiloye and Skipper 2000; White et al. 2000; Carrillo-Tripp et al. 2003; Smirnov and Trostin 2007; Mahler and Persson 2012), magnesium (Peschke et al. 1998; Boero et al. 2002; Ikeda et al. 2007; Waluyo et al. 2011), calcium (Skipper et al. 1994; Jalilehvand et al. 2001) and barium (Peschke et al. 1998) in solution. Cation-clay and H₂O-clay interactions, and consequently confinement, thus appear to have a minor influence on H₂O molecules from the 1HS. Differentiation of these H₂O molecules (Figure 4-6a and Figure 4-7) allows identifying three types of H₂O molecules. The first type includes H₂O molecules from 1HS that are located close to the interlayer mid-plane (Figure 4-6a and Figure 4-7). H₂O molecules of the second type define the atomic density maxima at ~2.7 Å from the 2:1 layer surfaces (Figure 4-2a and Figure 4-6a). This value, similar for all samples, is consistent both with the formation of strong H-bonds with surface oxygens from the 2:1 layer and with X-ray reflectivity results (Brown and Sturchio 2002; Fenter and Sturchio 2004; Lee et al. 2007) and indicates the presence of two planes of H₂O molecules wetting the 2:1 layer surfaces. Finally, H₂O molecules of the third type define the plateau between the previous two planes and essentially fill interlayer voids, further from the 2:1 layer surface. A similar analysis is possible for H₂O molecules from 2HS that define the diffuse maximum at 3.5-5.5 Å on the radial distribution function of cation-oxygen distances (Figure 4-5, Table 4-2). In contrast to 1HS, the number of H₂O molecules belonging to 2HS is similar for all samples within a narrow range of 13.7-15.7 molecules per cation (Table 4-2). The reduced scatter, compared to 1HS, suggests a minor influence of the cation radii. Comparison of atomic density profiles corresponding to H₂O molecules from 1HS and 2HS (Figures 6a and 6b, respectively) indicate that the latter belong to the second and third types of H₂O molecules, with a significant fraction of H₂O molecules from 2HS also wetting the 2:1 layer surface (Figure 4-6b and Figure 4-8). Although reduced, the number of H₂O molecules of the second type not belonging to interlayer cation hydration spheres remains important

together with the number of H₂O molecules filling interlayer voids with the persistence of the uniform plateau (solid gray lines – Figure 4-6b). In addition, a fraction of H₂O from 2HS is shared between cations (Figure 4-8), and more specifically so for Na-SWy owing to the twofold number of monovalent cations. Additional calculations allowed quantifying the fraction of shared H₂O molecules both from 1HS and 2HS (Table 4-2). In particular, it is possible to note that the fraction of H₂O molecules hydrating two cations remains limited to a few percent for divalent cations, this proportion increasing to ~20% for monovalent Na, which even shares a limited fraction of H₂O molecules from 1HS (Table 4-2).

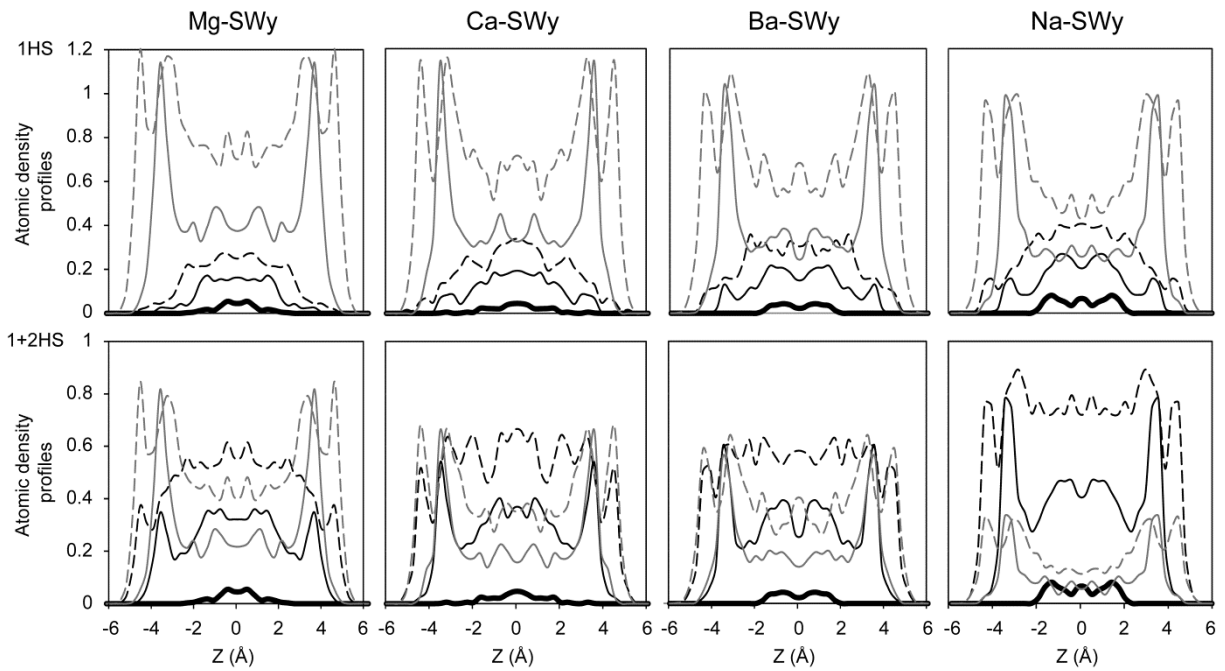


Figure 4-6 Atomic density profiles for the different type of interlayer H₂O molecules. (a) H₂O molecules from the first hydration shell are shown in black, whereas H₂O molecules filling the interlayer space appear in gray. (b) H₂O molecules from the first and second hydration shells are shown in black, H₂O molecules filling the interlayer space appear in gray. Oxygen, hydrogen, and cations are shown as solid, dotted and bold solid lines, respectively.

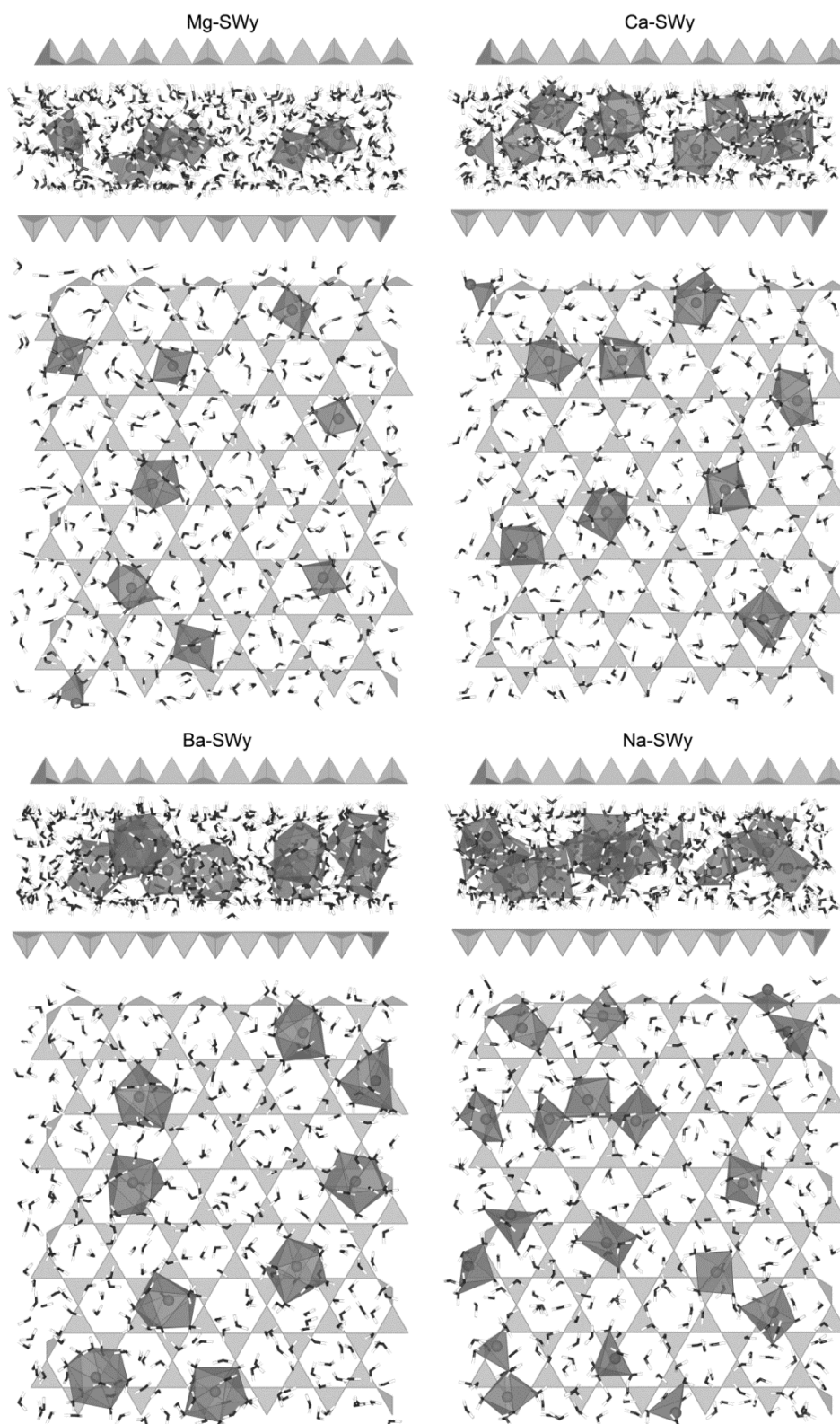


Figure 4-7 Snapshots of the GCMC computed configuration of H_2O molecules from the cation first hydration shell in 3W smectite. Each configuration is shown in projection along the b- and c-axes (top and bottom, respectively). H_2O molecules not from 1HS are shown as sticks to highlight cation first hydration shell polyhedra (in gray).

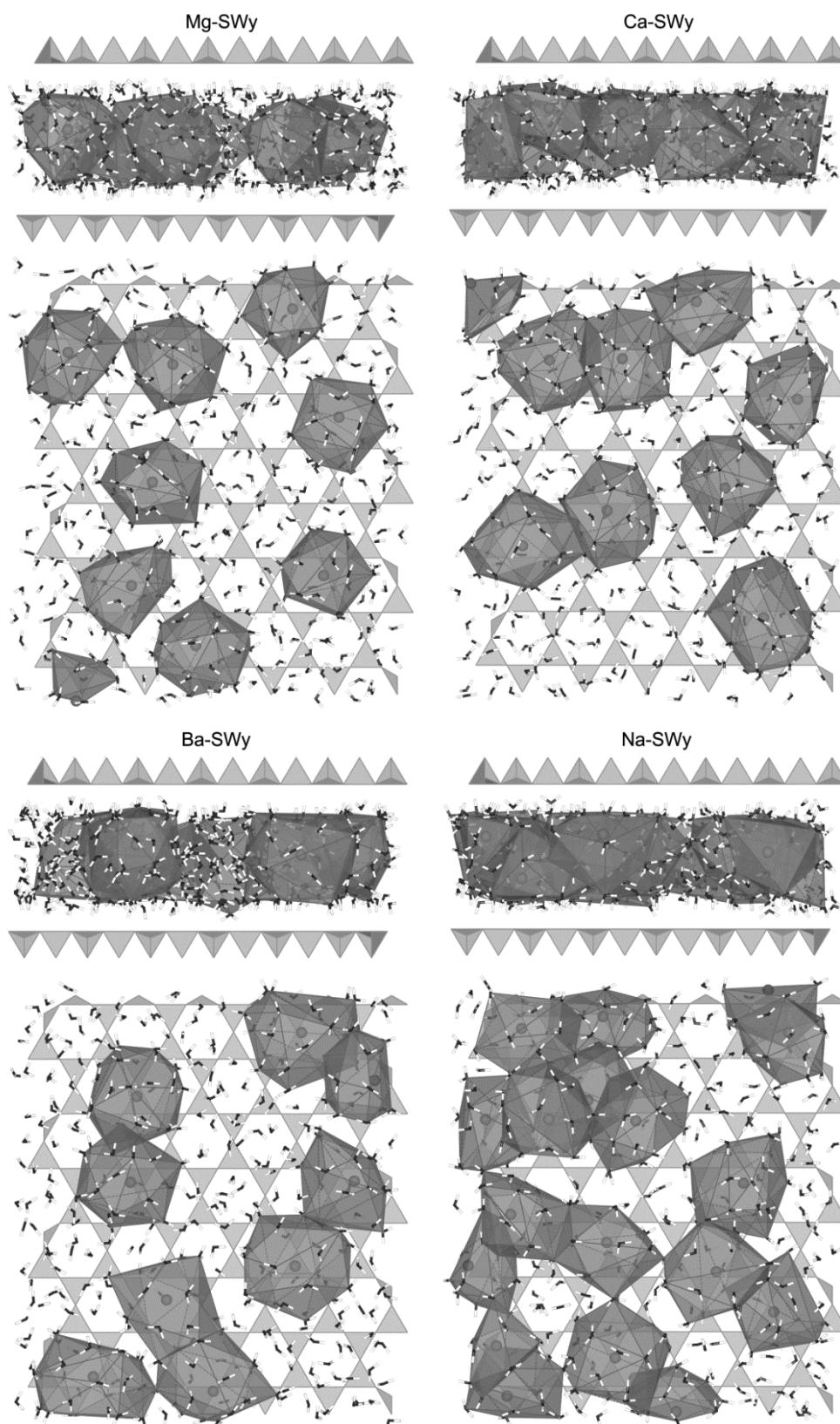


Figure 4-8 Snapshots of the GCMC computed configuration of H₂O molecules from the cation second hydration shell in 3W smectite. Projections and patterns as in Figure 4-7.

4.4.4 Origin of the stability of the montmorillonite 3W hydrate.

A detailed analysis of H₂O molecules in cation 1HS and 2HS allows drawing a general picture of interlayer H₂O configuration in 3W montmorillonite and to decipher factors ruling its stability in layer-to-layer distance at ~ 19 Å (Table 4-1). Analysis of H₂O molecules from 1HS does not provide any insight into the relation between hydrated cations and the clay surface, the distance involved being too large (Figure 4-7). In addition, contrasting configurations reported for 1HS both in terms of cation-H₂O molecule distance and of number of coordinating H₂O molecules (Table 4-2) cannot account for the similarity of d_{001} values measured for the different interlayer cations (Table 4-1). On the contrary, detailed analysis of H₂O molecules from 2HS reveals that a significant fraction of these molecules are involved also in the wetting of the 2:1 layer surface (Figure 4-8). In addition, shared H₂O molecules from 2HS ensure the formation of a 2D network. Both effects are similar to those proposed by De La Calle and Suquet (1988) as being responsible for the stability of 1W and 2W hydrates in vermiculite and saponite. The limited contrast, both in terms of cation-H₂O molecule distance and of number of coordinating H₂O molecules, between the 2HS of the various cations investigated yield similar layer-to-layer distances (Table 4-1 and Table 4-2). This hypothesis is consistent with contrasting proportions of H₂O molecules from 1HS and 2HS, compared to other types of H₂O molecules, between the different cations despite similar d_{001} values. For example, the proportion of H₂O molecules not bound to interlayer Na is strongly reduced compared to other samples saturated with divalent cations (Figure 4-6b). Second and third types of H₂O molecules thus likely contribute only to wetting the 2:1 layer surface or to filling interlayer voids, respectively, whereas layer-to-layer distance is controlled by H₂O molecules from 2HS. Note however that layer-to-layer distance of 3W montmorillonite will likely vary with overall H₂O contents as previously reported for 1W and 2W hydrates (Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2007b, 2007a). Finally, the importance of H₂O molecule sharing in Na-SW₂ allows hypothesizing that stable hydrates with higher layer-to-layer distances could exist as proposed by (Bradley et al. 1937) for a Na-montmorillonite at ~ 21.4 Å.

4.4.5 Simplified interlayer model for XRD simulation of 3W hydrates

Although comparison of experimental and computational data validates the simulated interlayer configurations of 3W montmorillonite for a variety of interlayer cations,

GCMC simulations cannot be used systematically to quantitatively analyze XRD data from a large number of samples. The latter analysis relies essentially on XRD profile modeling of 00/ reflections and requires a realistic and simplified description of interlayer structure (Moore and Reynolds 1997). Such a description considers usually one or several planes of H₂O molecules and/or cations characterized by i) a z-coordinate along the c* axis, ii) a quantity of atoms in this plane, and iii) a Debye-Waller factor (B) accounting for the positional disorder of interlayer species. The B factor thus accounts for the distribution of atoms perpendicular to the layer plane described by atomic density profiles derived from Monte Carlo simulations. When using the B parameter, this physical distribution of species along the c*-axis is approximated by a Gaussian function whose FWHM is (Shashikala et al. 1993):

$$FWHM = \frac{\sqrt{B}\sqrt{\ln(2)}}{\pi} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

The GCMC configuration computed for 3W hydrates (Figure 4-2b) can thus be approximated by a model with a few planes of interlayer cations and H₂O molecules with contrasting B values (Figure 4-2c and Figure 4-2d). The two maxima of the atomic density profiles corresponding to H₂O molecules of the second type can be described by a set of two planes, symmetrical with respect to the interlayer mid-plane, and located at 3.35-3.60 Å from the interlayer mid-plane. Taking into account the variable d_{001} values, these planes are systematically located at ~2.7 Å from the 2:1 layer surface, in agreement with X-ray reflectivity results for the presence of H₂O molecules wetting clay surfaces (Brown and Sturchio 2002; Fenter and Sturchio 2004; Lee et al. 2007). Each of these two planes contains 3.0-3.2 H₂O molecules p.f.u., that is ~20% of the total interlayer H₂O content, with a B parameter of ~10-15 Å² (Table 4-3, Figure 4-2c). All attempts to approximate the plateau of the oxygen density profile with a single contribution proved unsuccessful, as the B value associated to such a single plane would be extremely high leading to H₂O molecules being too close to the 2:1 layer surface, or even passing it. A second set of two planes, symmetrical with respect to the interlayer mid-plane, was thus considered at 1.20-1.35 Å from the interlayer mid-plane. This distance corresponds to 21% of that from the interlayer mid-plane to the 2:1 layer surface. Each of these two planes contains 4.2-4.8 H₂O molecules p.f.u., that is ~30% of the total interlayer H₂O content, with a B parameter of ~100 Å² (Table 4-3, Figure 4-2c). A set of two planes, symmetrical with respect to the interlayer mid-plane, was

considered for interlayer cations, as such a doublet allowed better fits to XRD data, specifically for Ba-SW_y, compared to a single plane centered on the interlayer mid-plane (data not shown). These planes are located at 0.00-1.20 Å from the interlayer mid-plane, B values depending on the nature of the interlayer cation (20-45 Å² – Table 4-3). The positive correlation between the cation ionic potential (valence over ionic radius ratio) and the distance from interlayer cations to the surface of the 2:1 layer (Figure 4-9) allows approximating the actual position of cationic planes for species not reported in the present study. This simplified structure model of 3W smectite interlayer space allows reproducing satisfactorily the XRD data for all samples investigated (Figure 4-3b), and can thus be used for routine quantitative analysis of XRD data recorded from smectite-bearing clayey samples recorded at high H₂O activity. Table 4-4 thus recaps relevant parameters of this simplified structure model for 3W smectite in an effort to complement the structure model of 0W, 1W, and 2W proposed by (Moore and Reynolds 1997) and further refined by Ferrage et al. (2005a); Ferrage et al. (2007b), (2007a); Ferrage et al. (2007c); Ferrage et al. (2010).

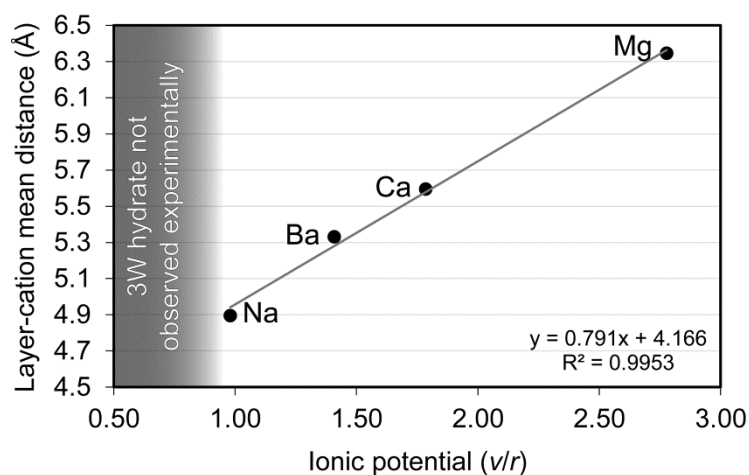


Figure 4-9 Distance from interlayer cation to the surface of the 2:1 layer in 3W smectite as a function of the cation ionic potential (valence over ionic radius ratio). Ionic radii considered are listed in Table 4-2

Table 4-3 Structural parameters of the different planes of interlayer species approximating the atomic density functions derived from GCMC simulations.

Sample	1st plane of H ₂ O molecules			2nd plane of H ₂ O molecules			Plane of interlayer cations		
	z-position	quantity	B	z-position	quantity	B	z-position	quantity	B
Mg-SW _y	±3.61	3.23	12.6	±1.29	4.84	104	0.00	0.3750	44.4
Ca-SW _y	±3.47	3.05	12.6	±1.35	4.57	104	±0.60	0.1875	38.7
Ba-SW _y	±3.44	3.14	12.6	±1.27	4.46	104	±0.85	0.1875	23.9
Na-SW _y	±3.37	3.15	12.6	±1.20	4.25	104	±1.20	0.3750	25.7

Note: The z-positions (in Å) of the different planes are given relative to the interlayer mid-plane. The quantity of interlayer H₂O molecules and cations are given per formula unit for individual planes, whereas the Debye-Waller factor (B) is given in Å².

Table 4-4 Simplified interlayer structure model allowing XRD simulation of 3W smectite.

z-position (Å)	Quantity (pfu)	B (Å ²)
±3.50(15)	3.15(15) H ₂ O	10–15
±1.27(12)	4.50(45) H ₂ O	~100
±0.00–1.20 ^a	0.5 M ⁺	20–45

Notes: 3-Water; $d_{001} = 18.5\text{--}19.2$ Å. The z-positions of the different planes are given relative to the interlayer mid-plane, quantities are given for individual planes.
^a The actual position of cation planes may be approximated from the linear regression equation shown in Figure 9.

4.5 Implications

A key issue in assessing the safety of municipal and nuclear waste disposal is the ability to model solute transport in clay porous media under near-saturated water condition, and, possibly, constrained confinement. In such a context inter-particle porosity controls, at least in part, the diffusion of anions, cations, and H₂O whereas interlayer porosity influences also the diffusion of the latter two species (Pavlović and Stamatović 1992; Melkior et al. 2005; 2009). Inter-particle porosity can be estimated from the apparent dry bulk density, the extent of crystalline swelling, and the total constrained volume (Fernández and Rivas 2005; Bourg et al. 2006; Van Loon et al. 2007; Muurinen 2009; Holmboe et al. 2012). Within this scope, the structure model of 3W smectite proposed in the present study will allow quantifying crystalline swelling by XRD under near-saturated conditions, thus providing further constraints on the extent of crystalline swelling and on the organization and mobility of interlayer H₂O molecules. In addition, interlayer H₂O contents refined in the present study for high H₂O activity conditions allow a stronger control on the calculation of H₂O present in the inter-particle porosity. This additional control complements previous studies devoted to quantifying the different types of H₂O molecules in swelling clay porous media (H₂O molecules in 1W or 2W layers, and pore water – Ferrage et al. 2010; Dazas et al. 2013). Ferrage et al. (2010) showed for saponites that the water content derived from XRD profile modeling was consistent with total water content for RH values < 70%. For higher RH values, these authors assigned the increase in total water content to sorption of capillary water in the pore network owing to stability of the 2W hydrate, most likely as the result of tetrahedral charge location.

4.5.1 Acknowledgments

The CNRS interdisciplinary défi Needs, through its “MiPor” program, and the ANR “Jeunes Chercheurs” program (contract No. ANR-09-JCJC-0106-PorousClay) are thanked for the financial support provided to the present study.

5 INFLUENCE OF TETRAHEDRAL LAYER CHARGE ON THE ORGANIZATION OF INTERLAYER WATER AND IONS IN SYNTHETIC NA-SATURATED SMECTITES.

Submitted to Journal of Physical Chemistry C

Baptiste Dazas^{1,2,*}

Bruno Lanson^{1,2}

Alfred Delville³

Jean-Louis Robert⁴

Sridhar Komarneni⁵

Eric Ferrage⁶

- (1) Univ. Grenoble Alpes, ISTerre, F-38041 Grenoble, France.
- (2) CNRS, ISTerre, F-38041 Grenoble, France.
- (3) Univ. Orléans – CNRS, CRMD, F-45071 Orléans, France
- (4) Univ. Paris 6 – CNRS, IMPMC, F-75252 Paris, France
- (5) Penn State Univ., Mat. Res. Inst., University Pk., PA 16802, USA
- (6) Univ. Poitiers – CNRS, IC2MP, F-86022 Poitiers, France.

* Corresponding author. E-mail: baptiste.dazas@ujf-grenoble.fr

5.1 Introduction

Smectite represents the most hydrated pole of phyllosilicates and is used hereafter as a generic term for all expandable varieties thereof. Smectite TOT, or 2:1, layers include two tetrahedral sheets embedding an octahedral one. Isomorphic substitutions within both tetrahedral and octahedral sheets induce a permanent layer charge deficit, compensated for by the presence in the interlayer space of exchangeable cations whose hydration properties control smectite colloidal behavior and crystalline swelling (Mooney et al. 1952; Sato et al. 1992; Berend et al. 1995; Boek et al. 1995b; Cases et al. 1997; Young and Smith 2000; Marry and Turq 2003). The latter has been long described and is characterized by the stepwise expansion of the layer-to-layer distance with increasing water activity (Nagelschmidt 1936; Bradley et al. 1937; Hendricks and Merrill 1938; Mooney et al. 1952; Norrish 1954; Walker 1955). This behavior plays a pivotal role in the physical and chemical behaviors of the surface environments and sedimentary rocks where smectite is found, frequently as a major mineral component (Burst 1969; Bouma et al. 1977; Vrolijk 1990; Matsuda et al. 2004; Takahashi et al. 2005; Boutareaud et al. 2008; Boullier et al. 2009a; Tertre et al. 2011a; Tertre et al. 2011b; Bittelli et al. 2012). More specifically, smectite hydration can strongly impact dynamical properties of interlayer cations, and thus the transfer and fate of H₂O and pollutants (Malikova et al. 2006; Malikova et al. 2007; Malikova et al. 2010a; Marry et al. 2011; Michot et al. 2012), but also smectite ability to produce a variety of nanocomposites for different applications (Barrer et al. 1984; Sinha Ray and Okamoto 2003; Pavlidou and Papaspyrides 2008).

From the contrasting stability of the different smectite hydrates as a function of water activity, smectite crystal chemistry, and more especially the amount and location of smectite layer charge deficit, has long been known to exert a pivotal control on smectite hydration (Suquet et al. 1977; De La Calle and Suquet 1988; Suquet and Pezerat 1988; Sato et al. 1992; Laird 1999). This influence allowed in particular the differentiation between smectite and vermiculite as a function of layer charge [0.6-1.2 and 1.2-1.8 e⁻ per O₂₀(OH)₄, respectively], owing to their contrasting capacity to incorporate polarized molecules such as H₂O and ethylene glycol (Méring and Pédro 1969; Brindley and Pédro 1976; Guggenheim et al. 2006). The amount of smectite layer charge is thus an essential parameter of smectite-rich (bentonite) deposits and is

most often determined from the cation exchange capacity of the material (Gates et al. 2009). Consistently, over the last decade or so significant efforts have been devoted to assess the results derived from the widespread structural formula and alkyl ammonium methods and to develop alternative methods aiming at a more precise and more reliable measurement of this parameter (Ross and Hendricks 1945; Lagaly and Weiss 1969; Grim and Güven 1978; Newman and Brown 1987; Lagaly 1994; Laird 1994; Christidis and Eberl 2003; Dohrmann 2006b; Dohrmann 2006a; Kaufhold 2006).

The correlation between smectite crystal chemistry and hydration properties remained described essentially at the layer scale, however (Slade et al. 1991; Chiou and Rutherford 1997; Laird 1999; Ferrage et al. 2005b; Michot et al. 2005; Ferrage et al. 2007c; Ferrage et al. 2010). X-ray diffraction profile modeling allowed refining this description by taking hydration heterogeneity into account and provided, together with molecular modeling, a comprehensive picture of interlayer H₂O and cation configurations in 0W, 1W, 2W, and 3W hydrates (Fu et al. 1990; Boek et al. 1995a, 1995b; Chang et al. 1995; Skipper et al. 1995; Karaborni et al. 1996; Chang et al. 1997; Moore and Reynolds 1997; Zeng et al. 2004; Meleshyn and Bunnenberg 2005; Smith et al. 2006; Sakharov and Lanson 2013; Dazas et al. 2014). The evolution of interlayer structure was not investigated systematically as a function of smectite crystal chemistry. This evolution and a quantitative description of influential crystal and interaction parameters remain however key to deciphering and understanding the influence of smectite crystal chemistry on its hydration at a more relevant atomic scale.

In the present study, special attention was thus paid to assess the influence of the amount of layer charge on the hydration behavior of tetrahedrally substituted smectites. Interlayer H₂O contents were determined for smectites with a layer charge [per O₂₀(OH)₄] ranging from ~0.8 (smectite *sensu stricto*) to 1.2-1.4 (vermiculite), and further to 2.0-3.0 (micas) using H₂O vapor (de)sorption isotherms. The distribution of both H₂O molecules and charge-compensating cations within smectite interlayer was determined from X-ray diffraction profile modeling for both mono- and bi-hydrated layers. Finally, Monte Carlo simulations were performed in the Grand Canonical ensemble to elucidate the origin of the contrasting hydration behaviors determined for the different samples. The influence of F-for-OH anionic substitutions on smectite hydration was also assessed.

5.2 Materials and Methods

5.2.1 Samples

Synthetic expandable phyllosilicates with a common structural formula $^{inter}[\text{Na}_x]^{oct}[\text{Mg}_6]^{tet}[\text{Si}_{8.0-x}\text{Al}_x]\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$ and a layer charge (x) varying from 0.8 to 3.0 were used. These “saponites” are hereafter referred to as Sap- x -OH/F, with OH/F describing the prevailing structural anion. Hydration of Sap-0.8-OH and Sap-1.4-OH has been investigated previously (Ferrage et al. 2010). Sap-1.0-OH, Sap-1.2-OH, and Sap-2.0-OH were synthesized hydrothermally from gel precursors in an externally-heated Morey-type pressure vessel with an internal silver tubing, (Hamilton and Henderson 1968); (Robert et al. 1993) as the previous two samples. Synthesis conditions were a temperature of 400 °C, a water pressure of 1 kbar, and a duration of four weeks. Two fluorinated saponites (Sap-1.0-F and Sap-3.0-F) were synthesized using kaolinite, silicic acid or silica gel or amorphous silica, magnesium fluoride and sodium chloride as detailed elsewhere. (Komarneni et al. 2005)

All samples were initially sodium-saturated at room temperature by contact with 1 mol.L⁻¹ aqueous solutions of NaCl. Saponites were shaken mechanically in saline solutions for 24 hrs before separation of the solid fraction by centrifugation and addition of a fresh saline solution. Four repetitions of these steps ensured a complete cation exchange. Excess sodium chloride was then removed by rinsing the solid four times by immersion for 24 hrs in deionized water (Siemens® UltraClear, 18.2 MΩ.cm⁻¹) and separation of the solid fraction by centrifugation.

5.2.2 Water vapor desorption isotherms

Isotherms were measured a lab-built quasi-equilibrium setup designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance. (Poirier et al. 1987) Water vapor was supplied to the sample (kept at 30°C) at a slow flow rate from a source at 45°C to maintain quasi-equilibrium conditions at all times. Isotherms were deduced from the simultaneous measurements of mass uptake and equilibrium pressure (gauge 0-100 Torr). Samples (~100 mg) were initially outgassed at 110°C for 18 hrs under a residual pressure of 1 Pa. Additional sorption isotherms were collected volumetrically at 25 °C using a BELSORP-max instrument from BEL Japan. In this case, samples (~200 mg) were initially outgassed at 150°C for 24 hrs under a residual pressure of 10⁻⁴ Pa.

5.2.3 X-ray diffraction (XRD)

For all samples, oriented slides were prepared by drying at room temperature an aqueous clay suspension on glass slides. XRD patterns were then recorded using a Bruker D8 diffractometer equipped with a MHG Messtechnik humidity controller coupled to an Anton Paar CHC+ chamber. Intensities were measured with a SolXE Si(Li) solid-state detector (Baltic Scientific Instruments) for 4 s per 0.04° 2θ step over the 2 - 50° 2θ CuK α angular range. Divergence slit, the two Soller slits, the antiscatter, and resolution slits were 0.3° , 2.3° , 0.3° , and 0.1° , respectively. Samples were kept at 23°C in the CHC+ chamber during the whole data collection. Samples were kept under a constant flow of mixed dry/saturated air to maintain the desired relative humidity (RH) after an initial equilibration at $\sim 97\%$ RH. RH was continuously monitored with a hygrometer (uncertainty of $\sim 2\%$ RH) located close to the sample.

The algorithms developed initially by Drits and co-workers were used to fit experimental XRD profiles over the recorded 2 - 50° 2θ CuK α angular range using a trial-and-error approach. (Drits and Sakharov 1976; Drits and Tchoubar 1990) Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, and length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to $45\text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, as recommended by Moore and Reynolds (1997). Supplementary variable parameters included the layer-to-layer distance. The coherent scattering domain size along the c^* axis was characterized by a maximum value, set to 80 layers, and by a mean value (N). The z -coordinates of all atoms constituting the 2:1 (or TOT) smectite layer were set as proposed by Ferrage et al (2010). The interlayer configuration used for bi-hydrated layers (2W, $d_{001} = 14.9$ – $15.7\text{ \AA}$) was that proposed initially by Ferrage et al. (2010) with one plane of H_2O molecules on each side of the interlayer midplane, that hosts cations. (Ferrage et al. 2005b) This model is characterized by the distance (Δd_{2W}) between the interlayer midplane and each of the planes of H_2O molecules. For mono-hydrated layers (1W, $d_{001} = 11.6$ – $12.9\text{ \AA}$) monitored both cations and H_2O molecules were located in the interlayer midplane. A similar configuration was used for dehydrated layers (0W, $d_{001} = 9.7$ – $10.2\text{ \AA}$), without interlayer H_2O molecules however. The overall interlayer water content at a given RH was constrained by water vapor sorption isotherms and was not considered as a variable parameter in the present work, although the distribution of this global content between the different types of hydrated layers was

refined. N , Δd_{2W} and the Debye-Waller factor of H_2O molecules (B_{wat}) were considered also as variable parameters, the latter in an effort to optimize the electronic density profile of interlayer species as proposed by Dazas et al.(2014) The fitting procedure is detailed elsewhere.(Ferrage et al. 2005b; Ferrage et al. 2007c; Ferrage et al. 2010) The unweighted R_p parameter, which is mainly influenced by fit quality of intense diffraction maxima, was used to quantify the overall fit quality.(Howard and Preston 1989)

5.2.4 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations

Monte Carlo simulations were performed in the Grand Canonical ensemble to assess the content of interlayer H_2O and the equilibrium state of interlayer species (H_2O and cations) for hydroxylated samples.(Adams 1974, 1975; Allen and Tildesley 1994) Simulations were performed at both 20 and 90% RH and 300 K (1W and in 2W hydration states, respectively). A homemade program was used for the simulation.(Delville 1991; Rinnert et al. 2005; Michot et al. 2007; Porion et al. 2008; Ferrage et al. 2011; Jiménez-Ruiz et al. 2012; Michot et al. 2012) The rigid simulation box included 3 interlayers and related 2:1 layers. Each layer encompassed 6 and 4 unit cells along the a and b directions, respectively, with a $-a/3$ layer displacement leading to a face to face configuration for ditrigonal cavities. The layer-to-layer distance was set from experimental d_{001} values (Table 5-1, Table 5-2 – Ferrage et al., 2010) or interpolated linearly when experimental value was lacking. $^{inter}[Na_x]^{oct}[Mg_6]^{tet}[Si_{8.0-x}Al_x]O_{20}(OH,F)_4$ compositions with $x = 0.6, 0.8, 1.0, 1.1, 1.2, 1.4$, and 2.0 were used. Al-for-Si substitutions were located randomly in each layer with an exclusion rule preventing two Al atoms from occupying neighboring tetrahedra. The ClayFF force field and SPC/E water model were selected to simulate the clay-water interactions,(Cygan et al. 2009) as recommended by Ferrage et al. from the cross-validation of atomic density profiles derived from GCMC simulations and X-ray and neutron diffraction pattern modeling.(Ferrage et al. 2011) Lennard-Jones (LJ) potentials of interlayer cations derived by Aqvist were used,(Aqvist 1990) whereas the distance parameter R_o of oxygen atoms from the 2:1 layer from 3.55 to 3.80 Å.(Ferrage et al., 2011) For a given partial pressure, water chemical potential is given by the following relation:

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\mu^0}{kT} + 1 < n \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

with

$$\frac{\mu^0}{kT} = \ln(\Lambda^3 \times \rho) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

considering H₂O vapor as an ideal fluid, Λ being the H₂O de Broglie wavelength (0.238376 Å), k the Boltzmann constant, and ρ the vapor density at 300 K (7.7087481×10⁻⁷ molecules.Å⁻³). GCMC simulations encompassed 6 000 blocks, each with 10 000 elementary steps allowing stabilization of interlayer H₂O molecules content. At each step one of the clay interlayers was selected randomly, and with an equal probability an attempt was made (i) to remove a H₂O molecule, (ii) to add a H₂O molecule in a random configuration, or (iii) to move a randomly chosen cation or H₂O molecule. During calculations, an Ewald summation was used in addition to the three-dimensional minimum image convention to ensure the convergence of the electrostatic energy.(Heyes 1994) A final run including 1 000 blocks of 5 000 steps was performed to generate the equilibrium properties of interlayer species and to derive radial cation-H₂O distribution functions.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Water vapor desorption isotherms

Isotherms obtained for hydroxylated samples are typical of type IV profiles, (Rouquerol et al. 2014) the two steps corresponding to domains dominated by 2W and 1W smectite layers.(Sing et al. 1985) Capillary sorption of H₂O molecules when approaching water vapor saturation prevents determining the upper end of the 2W stability domain. On the other hand, this domain extends down to ~60, ~50, and ~45% RH for Sap-0.8-OH, Sap-1.0-OH, and Sap-1.2-OH respectively. In all cases, H₂O content ranges from ~14.0 to ~11.0 mmol.g⁻¹ over this domain (Figure 5-1), and the 2W-to-1W transition spreads over ~10-15% RH. For higher layer charges (from 1.4 to 2.0 per O₂₀(OH)₄), this transition initiates also at ~45% RH, with H₂O contents similar to those of lower charge saponites, except for Sap-2.0-OH that exhibits slightly lower interlayer H₂O contents. 1W stability domains thus extend from ~50, 40, or 35%RH (Sap-0.8-OH, Sap-1.0-OH, and higher charge hydroxylated samples, respectively) to ~5% RH (Figure 5-1). Minimum H₂O contents for 1W samples decrease slightly with decreasing layer charge, from Sap-1.2-OH to Sap-0.8-OH (~4.1 and ~2.6 mmol.g⁻¹, respectively). As for

2W layers, Sap-2.0-OH exhibits slightly lower interlayer H₂O contents than Sap-1.2-OH and Sap-1.4-OH (Figure 5-1).

Contrastingly, the two fluorinated samples present a unique plateau indicative of a stable 1W state over most of the RH range investigated. H₂O content is about constant on this plateau (~ 4.8 - 4.2 and ~ 5.5 - 4.7 mmol.g⁻¹ for Sap-1.0-F and Sap-3.0-F, respectively). The 1W-to-0W transition is complete over a 5% RH range for Sap-1.0-F, while Sap-3.0-F exhibits a smoother transition over a 15% RH span.

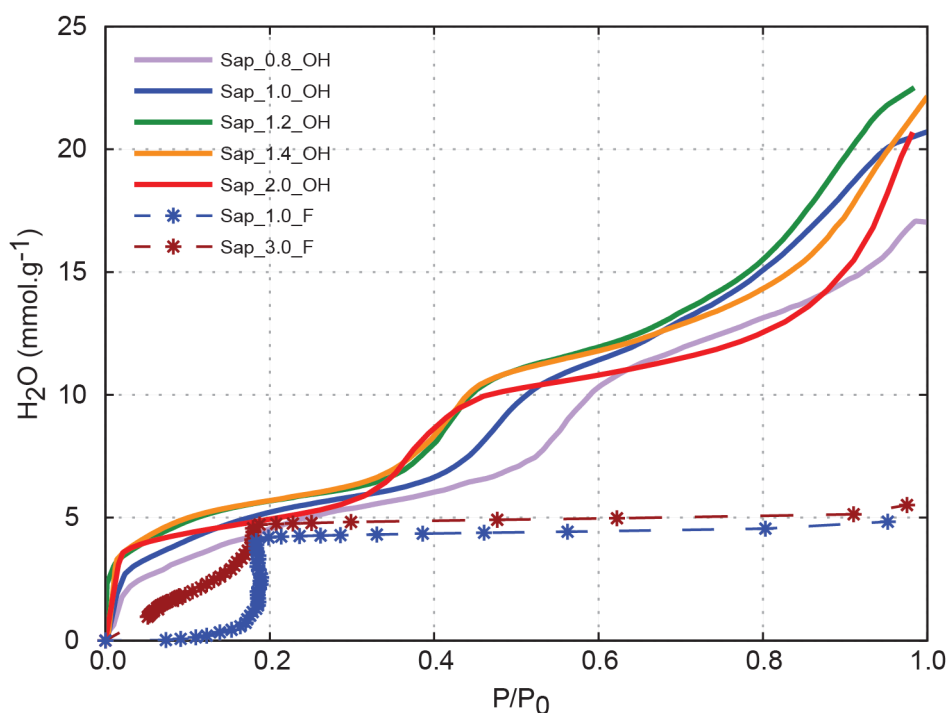


Figure 5-1 Water content as a function of relative humidity for saponite samples along the water vapor desorption isotherm. Solid and dashed lines indicate OH and F saponites, respectively, whereas layer charge deficit is color-coded, with purple, blue, green, orange, red, and brown lines corresponding to 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0, and 3.0 charge per O₂₀(OH,F)₄. Sap-0.8-OH, Sap-1.0-OH, Sap-1.2-OH, and Sap-1.4-OH isotherms from (Michot et al., 2005).

5.3.2 XRD Profile Modeling

XRD data and their optimum fits are shown as a function of relative humidity in Figure 5-2 for hydroxylated samples and in Figure 5-3 for fluorinated ones. The relative contributions of the mixed layers to the diffracted intensity and their compositions (proportion of the different layer types) are reported in Table 5-1-Table 5-4. These tables report also the main structural parameters of crystals (*N*), layers (layer-to-layer distance and its fluctuation – σz), and interlayer species content and organization, with

Δd parameters for 2W and 1W layers. Compared to previous studies investigating in detail the evolution of smectite hydration along H₂O (de)sorption isotherms, (Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2007c; Ferrage et al. 2010; Dazas et al. 2013) the present studies focuses on the impact of smectite crystal chemistry on its hydration. As a consequence, the number of XRD patterns fitted along desorption isotherms has been limited to allow determination of meaningful parameters describing interlayer species content and organization.

Table 5-1 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-1.2-OH as a function of relative humidity.

Relative Humidity %		5	10	20	40	60	95
Phase 1	Ab. (%)				0.46	0.92	1.00
	0W						
	1W				0.40		
	2W				0.60	1.00	1.00
	CSD size				8	12	12.5
Phase 2	Ab. (%)	0.10	0.08	0.06	0.41	0.08	
	0W	0.30					
	1W	0.70	0.80	0.80	0.70	0.50	
	2W		0.20	0.20	0.30	0.50	
	CSD size	10	8	8	8	20	
Phase 3	Ab. (%)	0.90	0.92	0.94	0.13		
	0W						
	1W	1.00	1.00	1.00	0.90		
	2W				0.10		
	CSD size	16	16	16	10		
Number of H ₂ O molecules per O ₂₀ (OH) ₄	1W	3.0	3.5	3.8	4.0	4.2	
	2W		8.5	8.5	8.6	9.0	9.7
Debye-Waller factor of interlayer species	BWat1	50	50	50	50	20	20
	BWat2	30	30	30	30	10	10
	Bcat	5	5	5	5	5	5
Layer-to-layer distance (Å)	0W	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70
	1W	12.02	12.16	12.32	12.45	12.60	12.33
	2W		14.93	14.93	14.95	14.99	15.07
σz (Å)	0W	0.20	0.20	0.20	0.15	0.15	0.12
	1W	0.24	0.24	0.24	0.20	0.20	0.20
	2W	0.20	0.20	0.20	0.15	0.15	0.12
Additional parameters	$\Delta 2W$ (Å)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4
	σ^* (°)	0.8	1.1	0.8	0.2	0.2	0.0

Table 5-2 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-1.0-F as a function of relative humidity.

Relative Humidity %		20	60	80	95
Phase 1	Ab. (%)	0.15	0.26	0.33	0.46
	0W	0.04	0.04	0.02	0.02
	1W				
	2W	0.96	0.96	0.98	0.98
	CSD size	32	36	36	31
Phase 2	Ab. (%)	0.35	0.35	0.33	0.34
	0W	0.02	0.02	0.02	0.03
	1W	0.98	0.96	0.96	0.94
	2W		0.02	0.02	0.03
	CSD size	40	40	40	40
Phase 3	Ab. (%)	0.28	0.18	0.13	0.14
	0W				
	1W	0.85	0.80	0.80	0.70
	2W	0.15	0.20	0.20	0.30
	CSD size	10	10	10	7
Phase 4	Ab. (%)	0.22	0.21	0.21	0.06
	0W				
	1W	0.40	0.30	0.30	0.30
	2W	0.60	0.70	0.70	0.70
	CSD size	10	8	8	8
Number of H ₂ O molecules per O ₂₀ F ₄	1W	3.1	3.3	3.3	3.8
	2W	2.8	3.0	3.1	3.3
Debye-Waller factor of interlayer species	BWat1	15	15	15	20
	BWat2	8	8	8	10
	Bcat	5	5	5	5
Layer-to-layer distance (Å)	0W	9.70	9.70	9.70	9.70
	1W	12.27	12.32	12.32	12.33
	2W	13.76	14.48	14.50	14.57
σ_z (Å)	0W	0.17	0.12	0.07	0.08
	1W	0.20	0.20	0.20	0.20
	2W	0.17	0.12	0.07	0.08
Additional parameters	$\Delta 1W$ (Å)	0.00	0.00	0.00	0.00
	$\Delta 2W$ (Å)	0.70	1.20	1.20	1.20
	$\Delta 1Cat$ (Å)	0.50	0.50	0.50	1.00
	$\Delta 2Cat$ (Å)	0.80	0.80	0.80	0.80
	σ^* (°)	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 5-3 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-3.0-F as a function of relative humidity.

Relative Humidity %		10	20	40	60	80	95
Phase 1	Ab. (%)	0.03	0.15	0.10	0.13	0.13	0.16
	0W						
	1W		0.05				
	2W	1.00	0.95	1.00	1.00	1.00	1.00
	CSD size	30	13	23	23	23	23
Phase 2	Ab. (%)	0.66	0.68	0.76	0.74	0.74	0.76
	0W						
	1W	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	2W						
	CSD size	35	35	33	33	33	33
Phase 3	Ab. (%)	0.08	0.07	0.11	0.09	0.09	0.08
	0W						
	1W	0.20	0.25	0.23	0.23	0.23	0.20
	2W	0.80	0.75	0.77	0.77	0.77	0.80
	CSD size	7	10	9	9	9	15
Phase 4	Ab. (%)	0.23	0.10	0.03	0.04	0.04	0.02
	0W	0.55	0.30	0.30	0.30	0.30	
	1W	0.45	0.70	0.70	0.70	0.70	0.35
	2W						0.65
	CSD size	9	12	15	15	15	8
Number of H ₂ O molecules per O ₂₀ F ₄]	1W	2.4	2.5	2.5	2.6	2.6	2.7
	2W	6.9	7.0	7.3	7.5	7.6	8.0
Debye-Waller factor of interlayer species	BWat1	20	20	10	10	10	10
	BWat2	5	10	20	20	20	20
	Bcat	10	5	5	5	5	5
Layer-to-layer distance (Å)	0W	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80
	1W	12.18	12.19	12.20	12.21	12.21	12.21
	2W	13.75	14.23	14.35	14.38	14.41	14.44
σz (in Å)	0W	0.01	0.01	0.10	0.10	0.10	0.15
	1W	0.11	0.11	0.14	0.14	0.14	0.15
	2W	0.01	0.01	0.10	0.10	0.10	0.15
Additional parameters	$\Delta 1W$ (Å)	1.40	1.45	0.95	0.95	0.95	0.95
	$\Delta 2W$ (Å)	1.00	1.00	1.20	1.20	1.20	1.20
	$\Delta 1WCat$ (Å)	0.30	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
	$\Delta 2WCat$ (Å)	0.70	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	σ^* (°)	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Table 5-4 Structural parameters used to fit experimental XRD patterns of Sap-3.0-F as a function of relative humidity.

Relative Humidity %		10	20	40	60	80	95
Phase 1	Ab. (%)	0.03	0.15	0.10	0.13	0.13	0.16
	0W						
	1W		0.05				
	2W	1.00	0.95	1.00	1.00	1.00	1.00
	CSD size	30	13	23	23	23	23
Phase 2	Ab. (%)	0.66	0.68	0.76	0.74	0.74	0.76
	0W						
	1W	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	2W						
	CSD size	35	35	33	33	33	33
Phase 3	Ab. (%)	0.08	0.07	0.11	0.09	0.09	0.08
	0W						
	1W	0.20	0.25	0.23	0.23	0.23	0.20
	2W	0.80	0.75	0.77	0.77	0.77	0.80
	CSD size	7	10	9	9	9	15
Phase 4	Ab. (%)	0.23	0.10	0.03	0.04	0.04	0.02
	0W	0.55	0.30	0.30	0.30	0.30	
	1W	0.45	0.70	0.70	0.70	0.70	0.35
	2W						0.65
	CSD size	9	12	15	15	15	8
Number of H ₂ O molecules per O ₂₀ F ₄]	1W	2.4	2.5	2.5	2.6	2.6	2.7
	2W	6.9	7.0	7.3	7.5	7.6	8.0
Debye-Waller factor of interlayer species	BWat1	20	20	10	10	10	10
	BWat2	5	10	20	20	20	20
	Bcat	10	5	5	5	5	5
Layer-to-layer distance (Å)	0W	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80
	1W	12.18	12.19	12.20	12.21	12.21	12.21
	2W	13.75	14.23	14.35	14.38	14.41	14.44
σ_z (in Å)	0W	0.01	0.01	0.10	0.10	0.10	0.15
	1W	0.11	0.11	0.14	0.14	0.14	0.15
	2W	0.01	0.01	0.10	0.10	0.10	0.15
Additional parameters	$\Delta 1W$ (Å)	1.40	1.45	0.95	0.95	0.95	0.95
	$\Delta 2W$ (Å)	1.00	1.00	1.20	1.20	1.20	1.20
	$\Delta 1WCat$ (Å)	0.30	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
	$\Delta 2WCat$ (Å)	0.70	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	σ^* (°)	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0

5.3.2.1 Sap-1.2-OH

XRD pattern recorded at 95% RH was fitted with one periodic 2W smectite with $d_{001} = 15.07\text{\AA}$. At $\sim 60\%$ RH, a mixed layer containing 2W and 1W layers in similar proportions is needed to account for the high-angle asymmetry of the 001 reflection, but the periodic 2W smectite still represents $>90\%$ of the sample before the onset of the 2W-to-1W transition (Figure 5-2A, Table 5-1). At 40% RH, three mixed layers are required to fit XRD data, the broad 001 reflection being typical of hydration heterogeneity in transition domains. The initially periodic 2W phase includes 40% of 1W layers and its contribution is strongly decreased, whereas the content of 1W in the initial mixed layer increases from 50 to 70%. Its contribution is also strongly increased ($\sim 40\%$) in this transition domain. An almost periodic 1W smectite (90% of 1W layers interstratified with 2W ones) allows fitting the broad 001 and 004 reflections, and the peak at $\sim 5.0\text{\AA}$. At 20 and 10% RH, the transition is complete: none of the contributions is dominated by 2W layers and a periodic 1W smectite dominates the sample. A minor mixed layer containing 20% of 2W layers accounts for the low-angle broadening of the 001 reflection. Smectite dehydration is initiated at 5% RH, with the presence of a mixed layer containing 30% of 0W layers ($d_{001} = 9.70\text{\AA}$) together with 1W layers. A periodic 1W smectite, with a minimal layer-to-layer distance ($d_{001} = 12.02\text{\AA}$), still dominates the sample, however.

5.3.2.2 Sap-2.0-OH

Only three XRD patterns were fitted along the H₂O desorption isotherm owing to the very limited evolution of the profiles. From ~ 90 to $\sim 50\%$ RH, Sap-2.0-OH is dominated by a periodic 2W smectite, responsible for the rational series of basal reflections. Three additional mixed layers are needed to fit the high-angle asymmetry of the 001 peak, however (Figure 5-2B, Table 5-2). The first one accounts for hydration heterogeneity with the coexistence of 2W and 1W layers (70:30 ratio), whereas the second one is an almost periodic 1W smectite (10% 2W layers). A third contribution includes both 1W and 0W layers (55:45 ratio). At 16% RH the 2W-to-1W transition is achieved and Sap-2.0-OH is dominated (85%) by a periodic 1W smectite accounting for the rational series of basal reflections. Three minor mixed layers are needed to account for various asymmetries. The most abundant one (10%) includes both 1W and 0W layers (78:22

ratio), whereas another mixed layer still contains a minor amount of 2W layer (19%). Finally, a mixed layer containing 1W and 0W (40:60 ratio) is present as in patterns recorded at higher RH conditions.

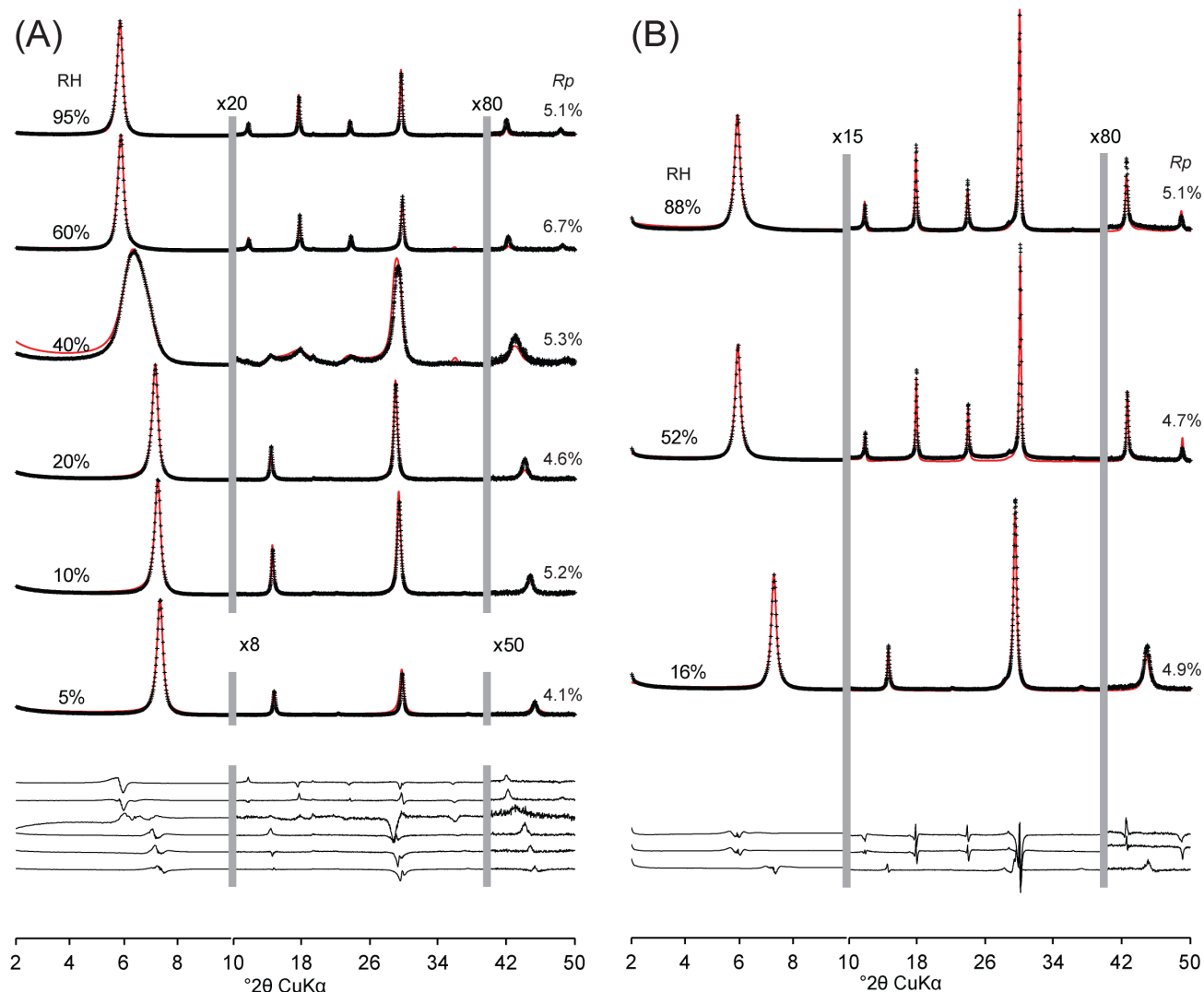


Figure 5-2 Comparison between experimental and calculated XRD patterns for (A) Sap-1.2-OH and (B) Sap-2.0-OH. Experimental and calculated XRD patterns are shown as crosses and solid lines, respectively. Difference plots are shown at the bottom of the figure. The vertical gray bars indicate a modified scale factor for high-angle regions compared to the 2-10° 2θ angular range. The goodness of fit parameter R_p is indicated for each pattern

5.3.2.3 *Sap-1.0-F*

From near saturated conditions down to ~20% RH, XRD patterns of Sap-1.0-F exhibit two almost rational series of reflections corresponding to 2W and 1W smectite. Accordingly, two almost periodic phases were used over this whole RH range to fit XRD data (Figure 5-3A, Table 5-3). The 2W smectite contains minor amounts of 0W layers

(2-4%) whereas the 1W smectite contains minor amounts of both 2W and 0W layers (2-3% in both cases). The relative contribution of 1W smectite is about stable over the 95-20% RH domain (33-35%), whereas that of the 2W smectite is steadily decreasing from 46% to 15% along the desorption isotherm. Two mixed layer contributions, both including 2W and 1W layers, complete the description of XRD data. The composition of the mixed layer dominated by 2W layers is about stable over the 95-20% RH domain with 70 to 60% of 2W layers (60% at 20% RH, 70% for other RH conditions). Except for near saturated conditions where this contribution is minor (6%), this mixed layer accounts for a stable 21-22% of the sample. Contrastingly the contribution of the mixed layer dominated by 1W layers steadily increases from 14 to 28% from 95 to 20% RH. Simultaneously the composition of this mixed layer evolves to include more 1W layers (from 70% at 95% RH to 85% at 20% RH) at the expense of 2W layers.

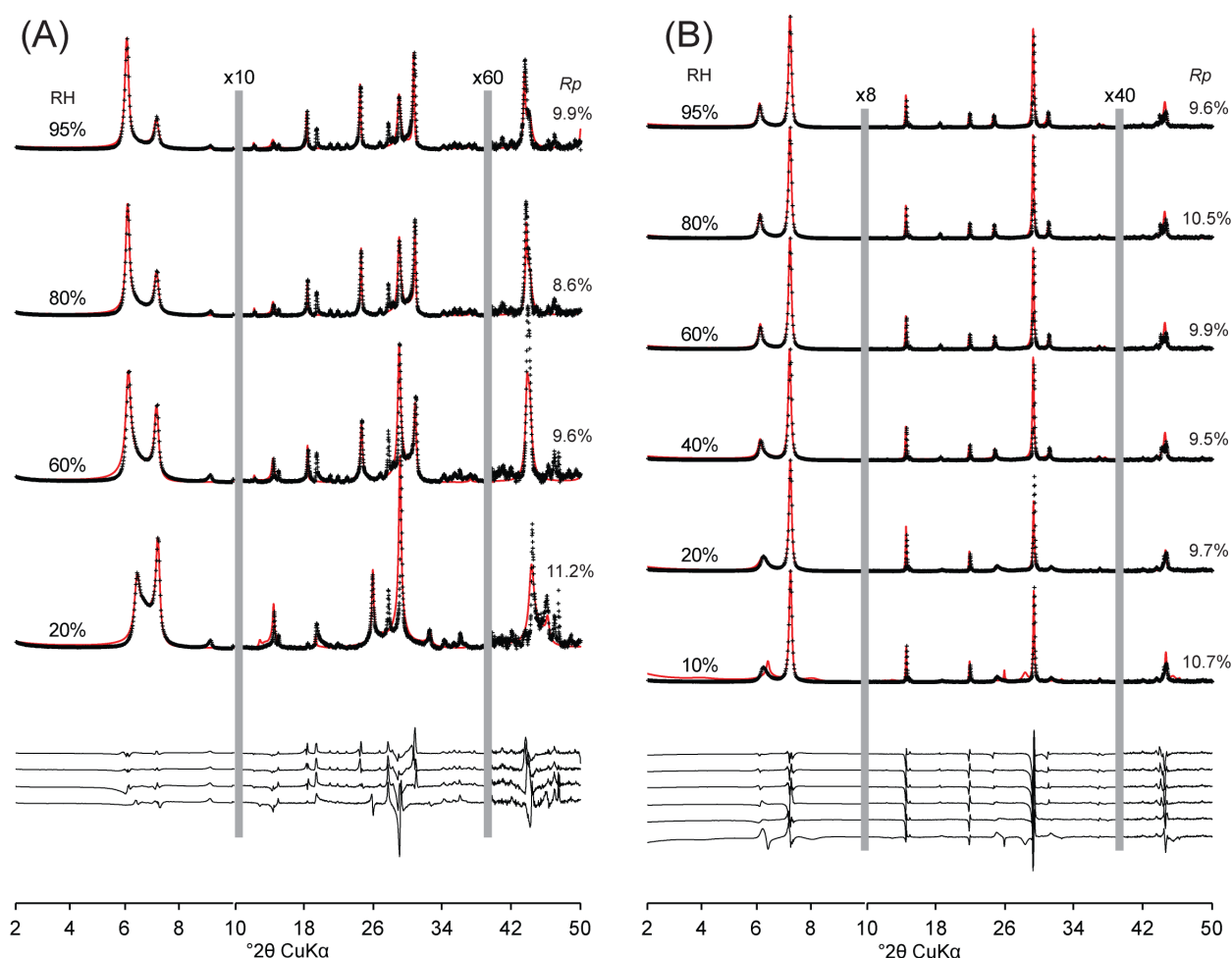


Figure 5-3 Comparison between experimental and calculated XRD patterns for (A) Sap-1.0-F and (B) Sap-2.0-F. Patterns as for Figure 5-2.

5.3.2.4 *Sap-3.0-F*

Over the whole RH range investigated (95-10% RH), the description of XRD data involves essentially the same contributions as for the previous sample. Two periodic phases were used over this whole RH range to reproduce the rational series of basal reflections corresponding to 2W and 1W smectites (Figure 5-3B, Table 5-4). Both composition and relative abundance of these two contributions (10-16% and 68-76% for 2W and 1W smectites, respectively) are essentially stable from 95 to 20% RH, whereas the contribution of 2W smectite vanishes at 10% RH (3%). As for Sap-1.0-F, two additional mixed layer contribution help improving the fit to the data. The first one is dominated by 2W layers (75-80%), and its contribution is about constant (7-11%) over the whole RH range. The composition of the second mixed layer is much more variable as it includes 2W and 1W layers (65:35 ratio) at 95% RH, and 1W and 0W layers at lower RH conditions. The 1W:0W layer ratio is stable from 80-20% RH (70:30) and decreases at 10% RH (45:55). The relative contribution of this mixed layer remains minor down to 40% RH, before increasing to 10 and 23% at 20 and 10% RH, respectively.

5.3.3 *Content and organization of interlayer species*

5.3.3.1 *2W hydroxylated saponites*

Modeling of XRD data allows allocating the overall content of interlayer H₂O determined from the H₂O vapor (de)sorption isotherms between the different layers types. (Ferrage et al. 2010) As a consequence, all 2W hydroxylated saponites contain from 8.5 to 10.0 H₂O molecules per unit cell, independent of their layer charge deficit (Figure 5-4A). Despite the similar contents of interlayer H₂O, layer-to-layer distance appears strongly and negatively correlated to the layer charge, with d_{001} values ranging from 14.83-14.89 Å and from 15.00-15.40 Å, for Sap-2.0-OH and Sap-0.8-OH, respectively. The reduction of the layer-to-layer distance with increasing layer charge is accompanied by a reduction of the achievable range for a given layer charge value over the whole RH range. Both reductions are thought to arise from increased electrostatic layer-cation-layer attraction. As the overall interlayer H₂O content is similar independent of the layer charge, the number of interlayer H₂O molecules per interlayer cation logically decreases with increasing layer charge (Figure 5-4B), with Sap-0.8-OH, Sap-1.2-OH, Sap-1.4-OH, and Sap-2.0-OH hosting ~11.0-12.0, ~9.0-10.0, ~6.0-7.0, and

~4.0-5.0 H₂O molecules per cation, respectively. With ~6 H₂O molecules for the first hydration shell (1HS) of Na⁺ cations sodium, (Barnett and Landman 1993; Obst and Bradaczek 1996; Allen et al. 2000; Titiloye and Skipper 2000; White et al. 2000; Carrillo-Tripp et al. 2003; Smirnov and Trostin 2007; Mahler and Persson 2012) Sap-0.8-OH and Sap-1.2-OH are both hosting H₂O molecules that are not directly bound to interlayer cations, whereas most H₂O molecules present in Sap-1.4-OH and Sap-2.0-OH are likely hydrating directly interlayer cations. The increased proportion of H₂O molecules bound to interlayer cations with increasing layer charge is responsible for the observed sharpening of the interlayer electron density distribution derived from XRD modeling (Figure 5-5).

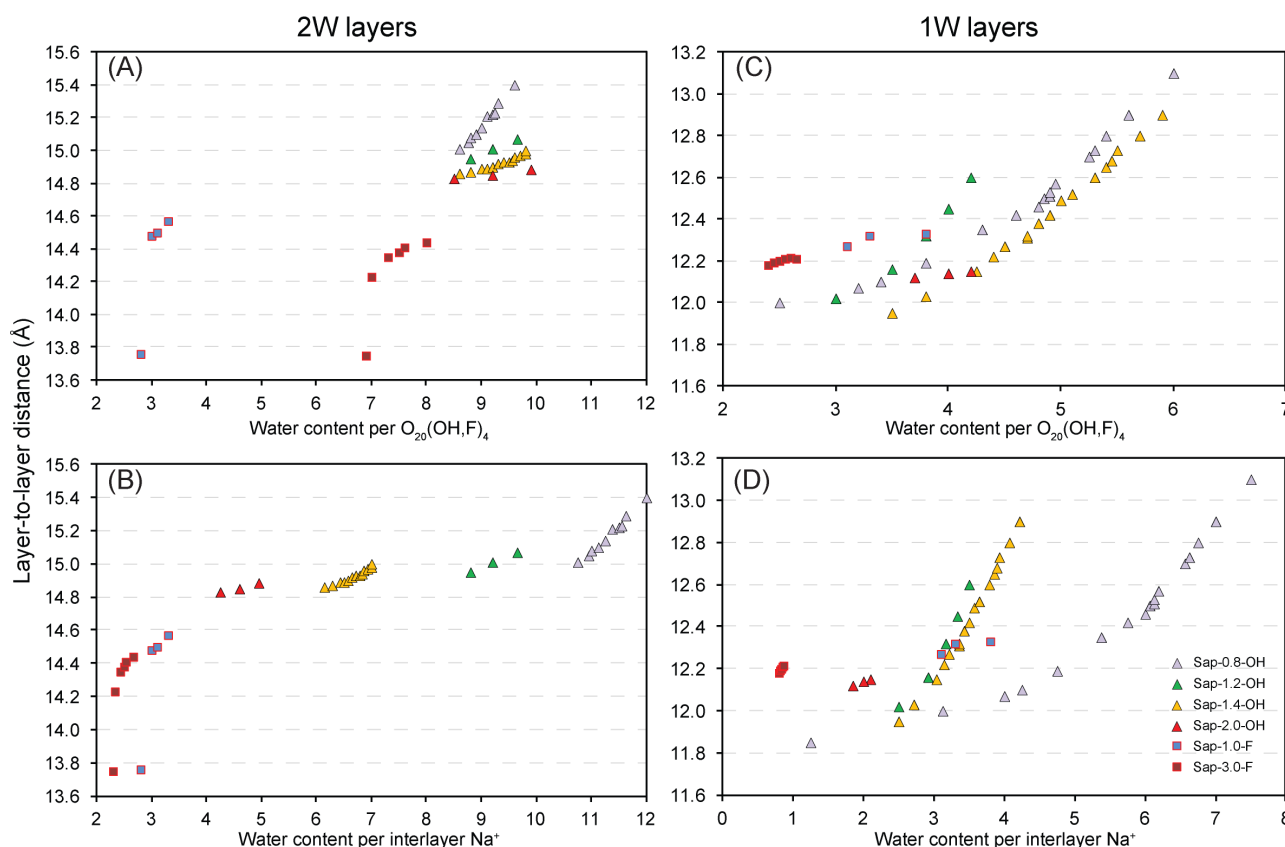


Figure 5-4 . Evolution of the layer-to-layer distance as a function of interlayer water content for (A, B) bi- and (C, D) mono-hydrated 2W layers. The number of interlayer H₂O molecules is normalized to O₂₀(OH,F)₄ (A, C) or to the number of interlayer cations (B, D). Color code as in Figure XX1.

5.3.3.2 *1W hydroxylated saponites*

Consistent with the previous results, interlayer H₂O contents in 1W saponites range from 3.0-5.0 H₂O molecules per unit cell, independent of the layer charge (Figure

5-4C). No systematic evolution of the layer-to-layer distance is observed however with layer charge, although low values of d_{001} were systematically determined for Sap-2.0-OH (12.12-12.15 Å). For other layer charges, the d_{001} range achievable over the whole RH range is about the same (~12.0-13.0 Å) when taking into account the reduced number of XRD patterns fitted in the present study. When normalized to the number of interlayer cations (Figure 5-4D), the H₂O content of Sap-0.8-OH ranges from ~8.0-3.0 H₂O molecule with a slope change at ~5.0 H₂O molecule per cation, possibly linked to the H₂O content of the cation 1HS. (Rinnert et al. 2005; Ferrage et al. 2010) 1W layers of other hydroxylated samples systematically contain less H₂O molecules per cation than this limit (2.0-4.5 H₂O molecule per cation – Figure 5-4D) and most H₂O molecules are thus likely hydrating directly interlayer cations. Consistent with observations on 2W layers, the increased proportion of H₂O molecules bound to interlayer cations is likely responsible for the observed sharpening of the interlayer electron density distribution with increasing layer charge (Figure 5-5). In contrast to 2W layers, this sharpening and the induced reduction of layer-to-layer distance do not appear to be steady with increasing layer charge.

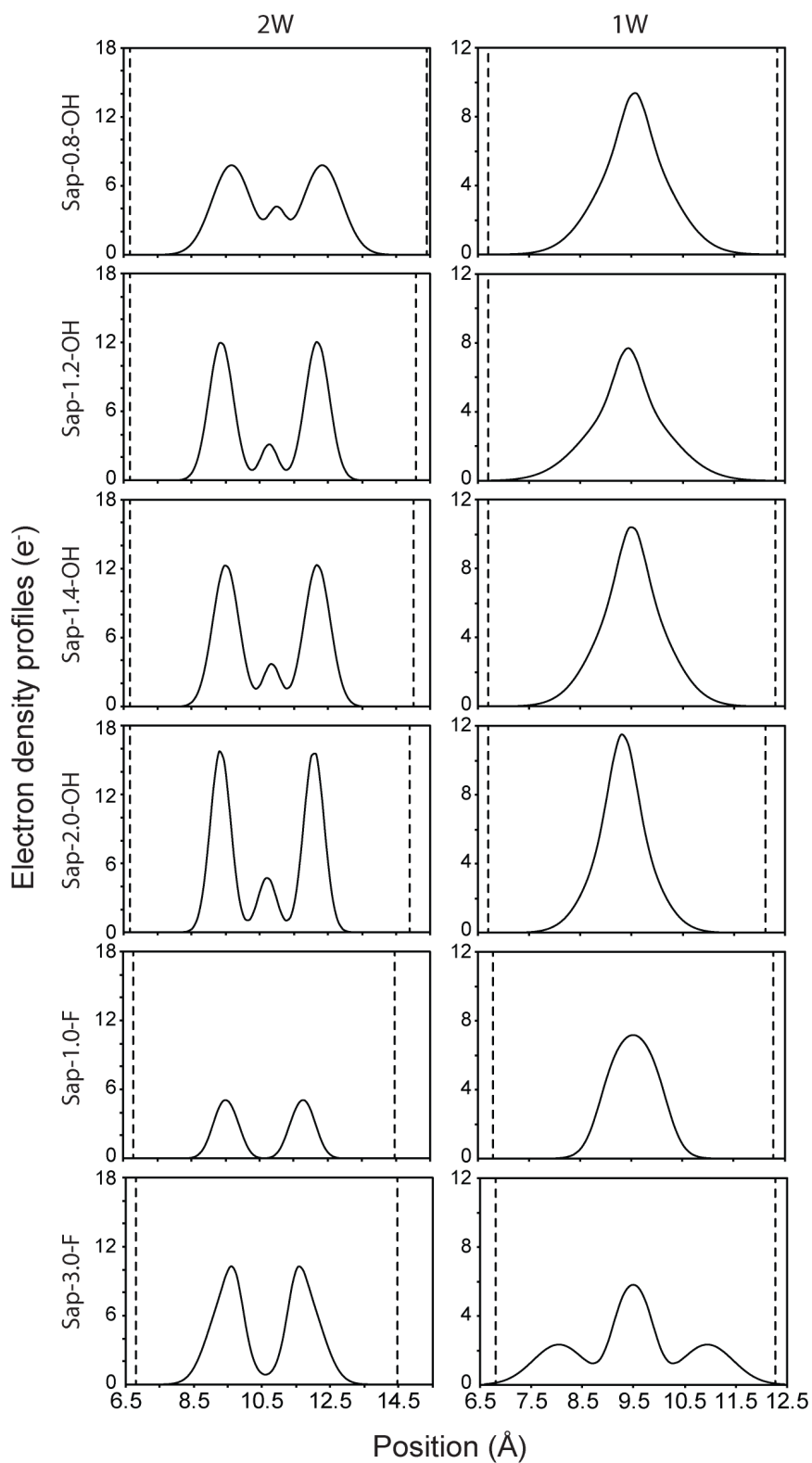


Figure 5-5 Electronic density profiles within saponite interlayers determined from XRD modeling at ~ 20 and $\sim 90\%$ RH (1W and 2W interlayers, respectively). Dashed lines indicate basal surfaces of the 2:1 layers. Positions are given relative to the basal layer oxygen atoms at the bottom of the 2:1 layer.

5.3.3.3 *Fluorinated saponites*

Consistent with previous reports and with H₂O vapor sorption data, (Dazas et al. 2013) interlayer H₂O content of fluorinated samples is strongly reduced compared to hydroxylated samples of similar charge, 2W layers containing ~6.9-8.0 and ~2.8-3.3 H₂O molecules per unit cell, in Sap-3.0-F and Sap-1.0-F, respectively (Figure 5-4A), that is ~2.3-3.3 molecules per cation (Figure 5-4B). Fluorinated samples are thus unlikely hosting H₂O molecules that are not directly bound to interlayer cations. 1W layers of Sap-1.0-F hosts a similar number of H₂O molecules (3.1-3.8 per unit cell), whereas this number is further reduced for Sap-3.0-F (2.4-2.7 H₂O molecules per cell, that is 0.8-0.9 H₂O molecule per interlayer cation – Figure 5-4C, Figure 5-4D). Consistent with the reduced interlayer H₂O content, the layer-to-layer distance is strongly reduced for fluorinated 2W layers and ranges from 14.6-13.7 Å. Contrastingly, the layer-to-layer distance of fluorinated 1W layers ranges from 12.2-12.3 Å, consistent with their hydroxylated counterparts. This behavior may be accounted for by the specific distribution of interlayer species determined from XRD profile modeling for fluorinated samples. These profiles should be considered globally owing to the weak contrast between Na⁺ cations and H₂O molecules when using XRD, both species hosting a similar number of electrons, and to the similar contents of both species in fluorinated samples. For 2W layers, interlayer electron density distributions exhibit two sharp Gaussian peaks and no maximum at the interlayer mid-plane, in contrast to hydroxylated samples (Figure 5-5). Sharpness of the two maxima is consistent with the sole presence of H₂O molecules directly bound to interlayer cations. Compared to Sap-1.0-F, interlayer electron density distribution of Sap-3.0-F shows additional shoulders located between the two main maxima and the 2:1 layer. Owing to the hydrophobic nature of the 2:1 layer surface and to the increased layer-cation electrostatic attraction in Sap-3.0-F, (Dazas et al. 2013) these shoulders are likely related to interlayer Na⁺ cations forming inner-sphere complexes at the surface of the 2:1 layers. Direct, that is without screening by H₂O molecules, layer-cation electrostatic interactions are likely responsible for the very short layer-to-layer distances determined for 2W layers of fluorinated samples (13.75-14.60 Å – Figure 5-2). Similar migration of interlayer cations towards the 2:1 layer occurs also in 1W interlayers as evidenced by the two humps on either side of the central maximum of electron density (Sap-3.0-F, Figure 5-5). In addition, by proscribing short interatomic distances between interlayer H₂O molecules

and the 2:1 layer the hydrophobicity of these surfaces is likely responsible for the layer-to-layer distances of 12.2-12.3 Å determined for 1W hydrates despite the very low content of interlayer H₂O.

5.3.4 GCMC simulations

Over the last few years, molecular simulations of the interlayer space in tetrahedral charge smectite have achieved a good agreement with experiments, especially for the content and distribution of interlayer species. (Ferrage et al. 2010; Ferrage et al. 2011) Using appropriate clay and water force fields, it is possible to calculate interlayer H₂O contents consistent with water vapor (de)sorption isotherms (Figure 5-6) and the distribution of these interlayer species (Figure 5-7). The lack of accurate LJ parameters for fluorine structural anions hampers realistic GCMC simulations for equivalent fluorinated systems however and the following section will deal only with hydroxylated samples.

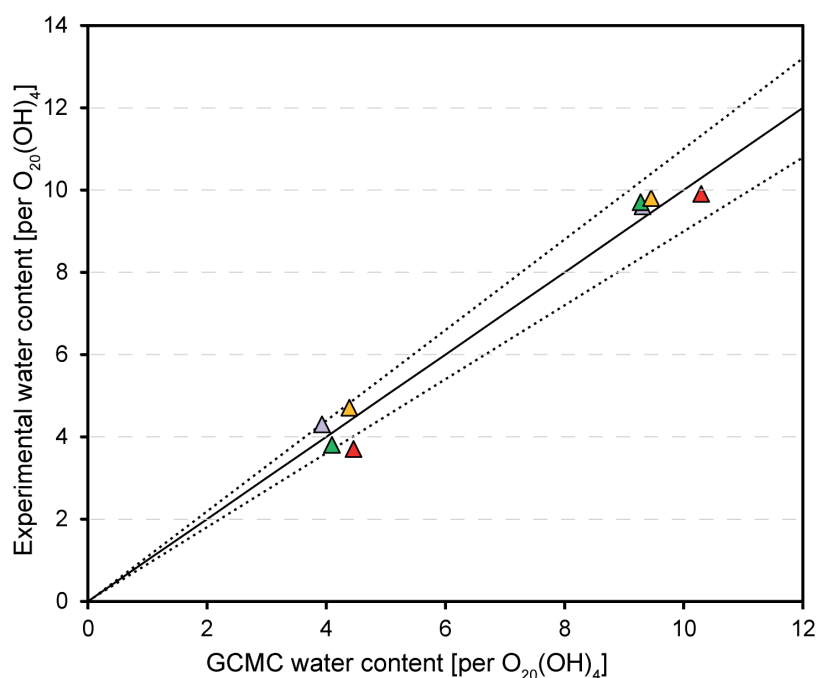


Figure 5-6 Comparison of the H₂O contents determined from vapor sorption isotherms (and used for XRD modeling) and from GCMC simulations. Solid and dotted lines represent a 1:1 agreement and a $\pm 10\%$ departure from the 1:1 line.

5.3.4.1 GCMC interlayer atomic density profiles

Atomic density profiles calculated for the interlayers of 2W saponites (Figure 5-7) exhibit systematic features. Interlayer cations are mainly present at the interlayer mid-plane with two additional planes closer to the clay surface, accounting for 14-25% of

the overall interlayer cation content. The position of these planes relative to the clay surface is about constant (~ 2.2 - 2.3 Å), consistent with Na-O bond lengths, but much larger than proposed previously. (Ben Brahim et al. 1984) In addition, interlayer H₂O molecules are distributed mainly as two main planes corresponding to the two maxima of the oxygen distribution. The distance from each of these planes to the clay surface is about constant (~ 2.7 Å) independent of the layer charge.

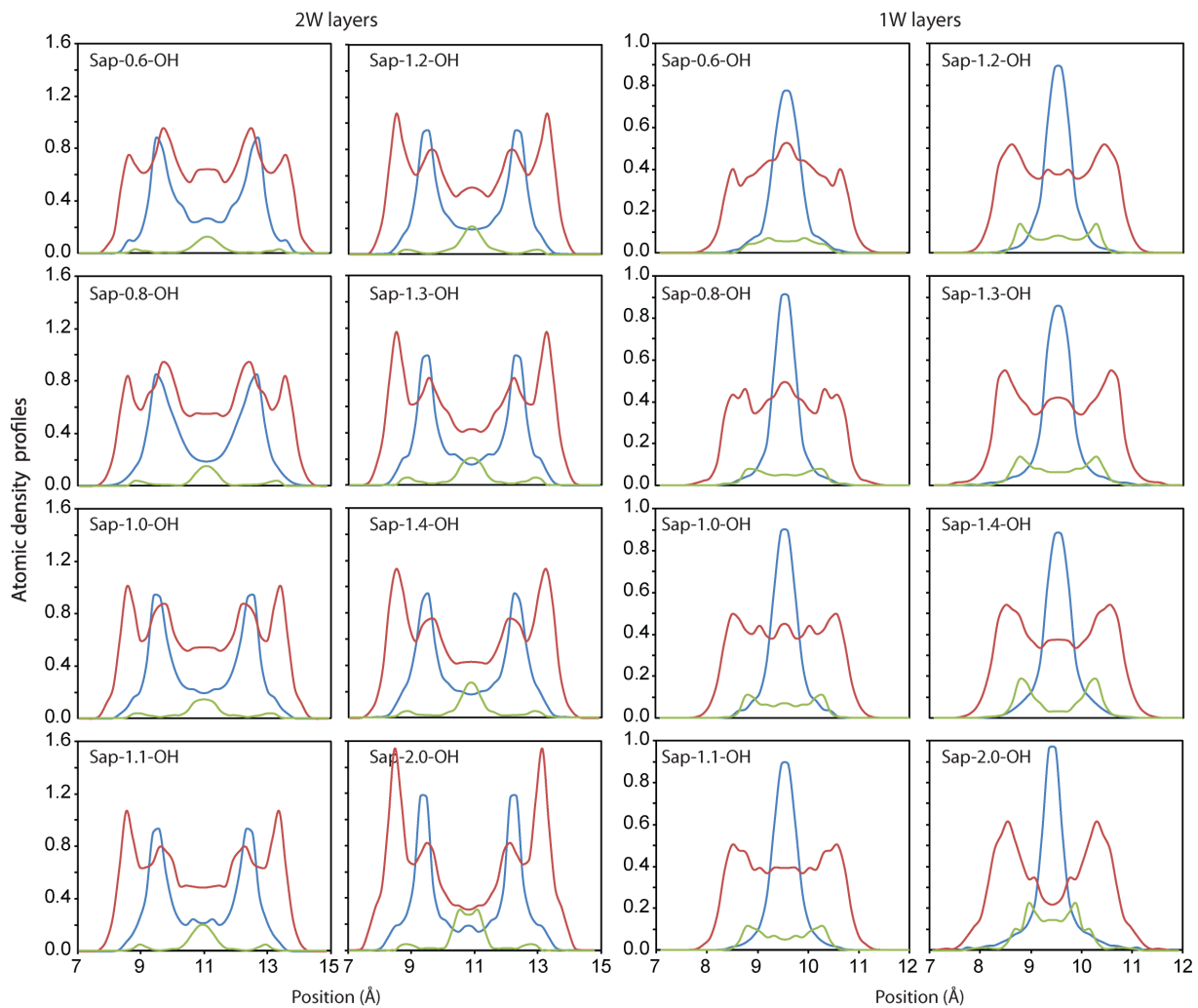


Figure 5-7 Atomic density profiles for the different interlayer species in mono and bi-hydrated states. Profiles for oxygen, hydrogen, and sodium are represented in blue, red, and black, respectively. Atomic densities are given for one of the 40 equivalent divisions of saponite interlayers. Positions are given relative to the basal layer oxygen atoms at the bottom of the 2:1 layer.

The distance from one plane to the other decreases however with increasing layer charge to accommodate the reduced layer-to-layer distance determined from XRD (Figure 5-4A). The contraction of saponite interlayer space induces also a sharpening of the oxygen distribution, consistent with the reduced number of H₂O molecules not directly bound to cations, and an increased polarization of H₂O molecules. The latter evolution can be estimated from the increased intensity of the hydrogen peaks close to the 2:1 layer surface (Figure 5-7). To gain further insight into the former evolution, GCMC calculations allows calculating the proportion of H₂O molecules belonging to the cation 1HS (Figure 5-8) from the radial distribution functions around interlayer cations [$g_{\text{Na-O}}(r)$ –Figure 9-1, Figure 9-2] and considering a maximum Na-H₂O distance of 3.0 Å, consistent with previous studies.(Michot et al. 2012; Dazas et al. 2014) For Sap-0.8-OH, H₂O molecules from the 1HS represent ~40% of the overall interlayer H₂O content, this proportion steadily increasing to ~70% and 75% for Sap-1.4-OH and Sap-2.0-OH, respectively (Figure 5-8).

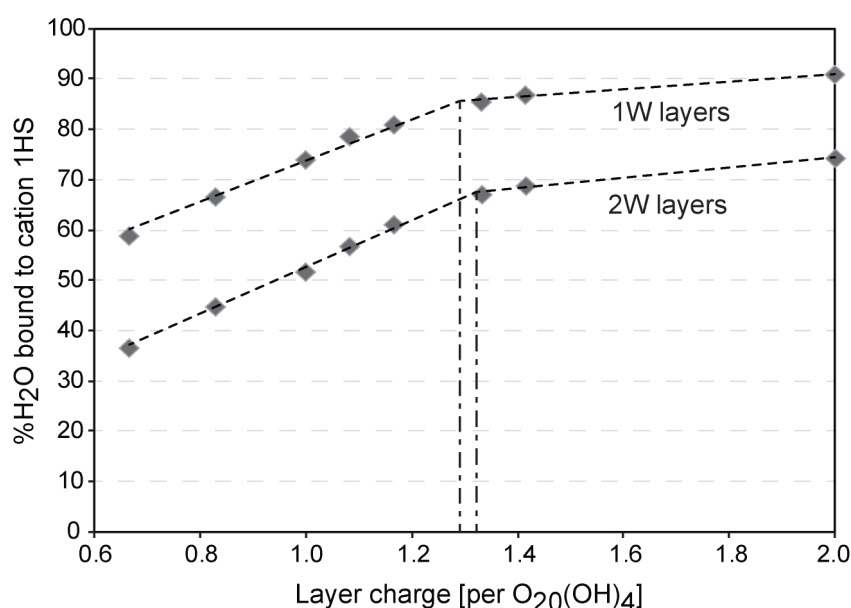


Figure 5-8 Relative proportion of H₂O molecule belonging to cations 1st hydration shell (1HS) as a function of the layer charge. Proportions are determined from GCMC simulations for mono- and bi-hydrated layers considering a maximum Na-H₂O distance of 3.0 Å (see text for details).

A significant change of slope can be observed for a layer charge of 1.3-1.4 e⁻ per O₂₀(OH)₄, matching the smectite-vermiculite charge boundary. A similar trend is observed for 1W layers with a steady increase of the proportion of H₂O molecules from the 1HS from 60%, to ~87%, and further to ~92% for Sap-0.8-Na, Sap-1.4-OH, and

Sap-2.0-OH, respectively. A slope change is also observed for a layer charge of 1.3-1.4 e^- per $O_{20}(OH)_4$. It should be noted that this charge also corresponds to the maximum above which the 2W-to-1W transition does not shift to lower RH values (Figure 5-1). For both 1W and 2W layers, the number of H_2O molecules in 1HS is about independent of layer charge at 3.8 and 7.0 molecules per cation, respectively (Figure 9-1). With increasing layer charge, the distribution of these molecules becomes more regular about Na^+ cations, as shown by the sharper profiles of the $g_{Na-O}(r)$ function (Figure 9-2). In addition, atomic density profiles calculated for 1W interlayers systematically show a split of the cation distribution on either side of the interlayer mid-plane. This shift is likely due to tetrahedral substitutions in the 2:1 layer leading to strong undersaturation of layer surface oxygens and decreases with increasing layer charge to accommodate the reduction of the layer-to-layer distance.

5.3.4.2 Distribution of interlayer cations within the **ab** plane – Implications for the smectite-vermiculite differentiation

As the onset of cation ordering within interlayers of expandable phyllosilicates was evoked as a possible limit between smectite and vermiculite, (Ferrage et al. 2007c) with layer charge ranging from 0.6-1.2 and 1.2-0.8 per $O_{20}(OH)_4$, respectively, the distribution of these cations was derived also from GCMC simulations. Only 1W interlayers were considered to minimize the impact of cation migration from the interlayer mid-plane (Figure 5-7). Neglecting this departure for 1W layers, interlayers of the 6×4 unit cells were thus divided according to a Voronoï decomposition centered on interlayer cations. (Icke and van de Weygaert 1987; Van der Burg et al. 1997; Zhu et al. 2001; Miri and Stark 2004) In such decomposition, each Voronoï cell contains a unique cation and encompasses the polygonal area closer to this cation than to any other (Figure 5-9A). For all layer charges, the decomposition was performed on 300 ($\times 6 \times 4$ unit cells) thermalized interlayers to achieve a representative statistics, and the distribution of Voronoï cell surface areas is plotted in Figure 5-9B as a box plot to exclude outliers computed for cells close to the simulation box limits. For all layer charges, computed distributions are alike those obtained from a totally random distribution of interlayer cations, calculated over 100 interlayers ($\times 6 \times 4$ unit cells) assuming a unique exclusion distance (equal to Na^+ ionic radius) around cations to prevent overlaps (Figure 5-9B). Both GCMC computed and random distributions differ

significantly from an ordered distribution of interlayer species, and no increased tendency to ordering is observed with increasing layer charge, in contrast with the hypothesized origin of the smectite-to-vermiculite transition.(Ferrage et al., 2007, 2010) With increasing layer charge, the surface area of Voronoï cells decreases from 40-80 Å² (Sap-0.8-OH) to 18-25 Å² (Sap-2.0-OH). The simultaneous reduction of the range of achievable values occurs however steadily without any threshold effect, similar to the steady ordering of H₂O molecules about the cations and consistent with previous reports (Suquet and Pezerat 1988). The process appears to be driven essentially by the reduction of the interlayer volume, arising from a stronger layer-cation electrostatic attraction, and by the increasing amount of interlayer species (cations and a constant number of H₂O molecules for a given hydration state).

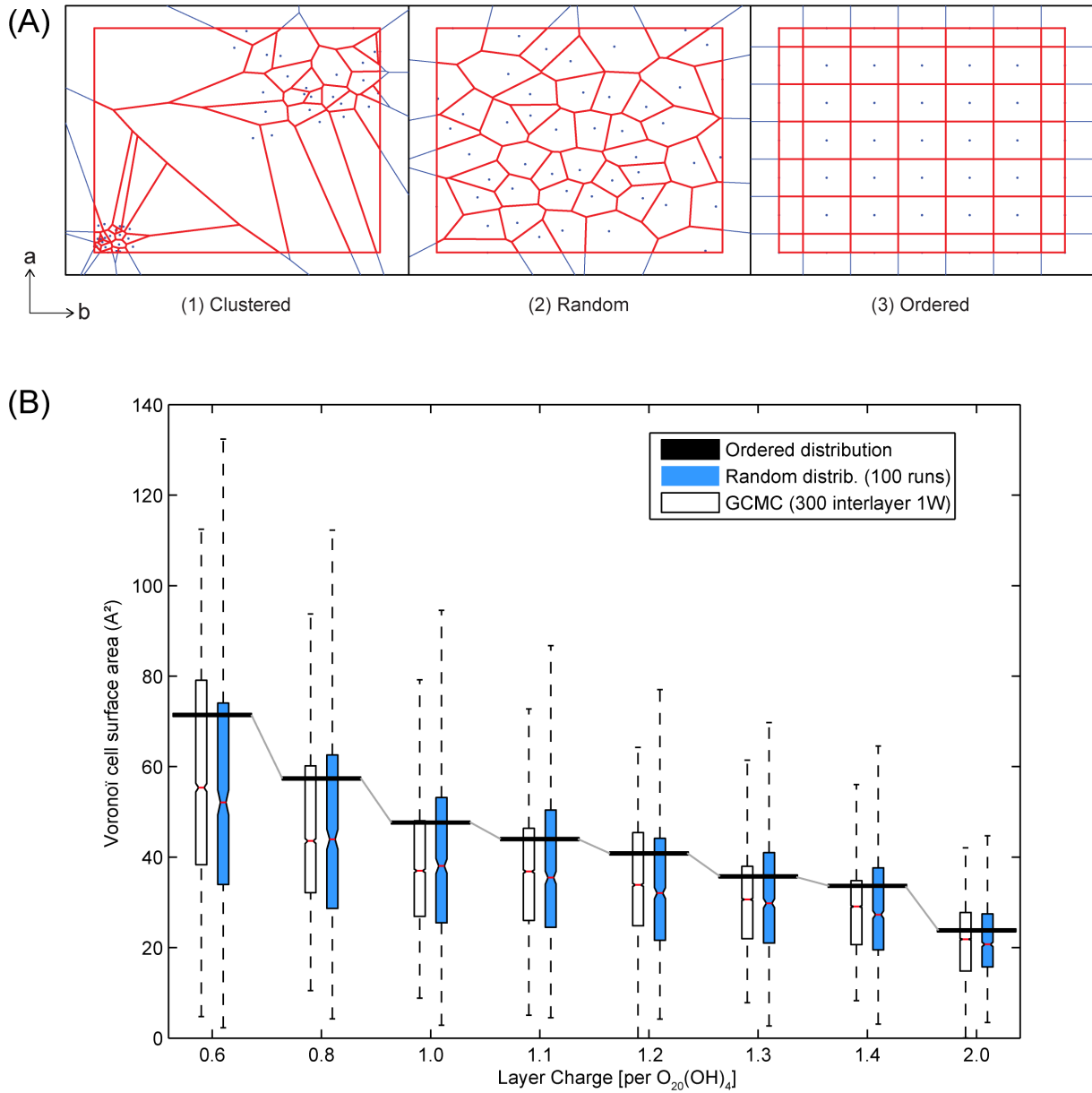


Figure 5-9 Voronoi distribution of interlayer cations within smectite interlayers. (A) examples computed for (1) segregated, (2) random, and (3) ordered interlayer cation distributions. (B) Distribution of the Voronoi cells surface area around interlayer cations as a function of layer charge. Distributions are computed within the ab plane for 1W saponite interlayers. Results from GCMC simulated ($300 \text{ interlayers} \times 6 \times 4 \text{ unit cells}$) and from randomly generated ($300 \text{ interlayers} \times 6 \times 4 \text{ unit cells}$) interlayers are shown as open and blue box plots limited by the 25th below and the 75th above percentile. The red line indicates the median. Upper and lower limits are calculated as $1.5 \times$ interquartile range above the 75th percentile and below the 25th percentile, respectively. The ordered distribution is computed as the average interlayer surface area occupied by interlayer cations.

5.4 Conclusion

The combined use of XRD profile modeling and of Monte Carlo simulations in the Grand Canonical ensemble allows drawing a consistent picture of interlayer H₂O and cation organization in tetrahedrally charged smectites. The evolution of this organization as a function of both layer charge and anionic (F-for-OH) isomorphic substitutions can also be deciphered. For a given (1W or 2W) hydration state, H₂O content is about constant in hydroxylated saponites, independent of layer charge. When normalized to the number of interlayer cations, this H₂O content thus decreases with increasing layer charge owing to the reduced number of H₂O molecules not directly bound to the cation first hydration shell. This reduction favors in turn H₂O molecule polarization and minimizes their positional disorder within smectite interlayers. With increasing layer charge, electrostatic attraction between interlayer cations and the 2:1 layer is enhanced, reducing layer-to-layer distance and interlayer thickness, and sharpening further the distribution of interlayer H₂O molecules because of stronger steric constraints within interlayers. The increased proportion of H₂O molecules belonging to cation 1HS with increasing layer charge also favors the stability of most hydrated layers towards lower RH values. All trends appear continuous throughout the entire range of layer charge investigated which encompasses the smectite-to-vermiculite transition at $\sim 1.3 e^-$ charge per O₂₀(OH)₄. Stability of most hydrated layers reaches however its maximum at this transition, consistent with the slope change in the proportion of H₂O molecules belonging to cation 1HS, for both 1W and 2W hydrates. No onset of cation and/or H₂O molecule ordering is observed at this transition, however. Despite the increased stability of most hydrated layers, mobility of interlayer H₂O molecules is likely reduced with increasing layer charge owing to their stronger bonding to interlayer cations and to steric constraints.

Similar trends are observed as a function of layer charge for fluorinated smectites. Hydrophobicity of 2:1 layer surfaces is enhanced by F-for-OH substitutions however, thus reducing dramatically the interlayer H₂O content for fluorinated smectites compared to their hydroxylated counterparts. As a consequence, interlayer cations tend to form inner sphere complexes at the layer surface, enhancing cation-layer electrostatic attraction, and thus reducing layer-to-layer distances, compared to hydroxylated

smectites of equivalent charge. This reduction is hampered for 1W layers by the hydrophobicity of layer surfaces which precludes short layer-H₂O distances, however.

Acknowledgments. Nathaniel Findling and Valérie Magnin (ISTerre, Grenoble) are thanked for their assistance during XRD and water vapor isotherm data collection. The CNRS interdisciplinary défi Needs, through its “MiPor” program, and the ANR “Jeunes Chercheurs” program (contract no. ANR-09-JCJC-0106-PorousClay) are thanked for the financial support provided to the present study.

6 SMECTITE FLUORINATION AND ITS IMPACT ON INTERLAYER WATER CONTENT AND STRUCTURE: A WAY TO FINE TUNE THE HYDROPHILICITY OF CLAY SURFACES?

Microporous and Mesoporous Materials, **181**: 233-247 (2013)

10.1016/j.micromeso.2013.07.032

Baptiste Dazas^{1,*}

Bruno Lanson¹

Josef Breu²

Jean-Louis Robert³

Manuel Pelletier⁴

Eric Ferrage⁵

- (1) ISTerre, Université Grenoble 1 – CNRS, F-38041 Grenoble Cedex 9, France.
- (2) Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany.
- (3) IMPMC, Université Paris 6 – CNRS, F-75252 Paris, France
- (4) LEM, Université de Lorraine – CNRS, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France
- (5) IC2MP–HydrASA, Université de Poitiers – CNRS, F-86022 Poitiers cedex, France.

* Corresponding author. E-mail: baptiste.dazas@ujf-grenoble.fr

6.1 Abstract

In addition to isomorphic cation substitutions, smectite layers may present anionic substitutions with fluorine replacing the structural hydroxyl groups and inducing a reduced number of H₂O molecules hydrating interlayer cations. The resulting additional versatility of smectite layers could be used to fine-tune the hydrophilicity of pure or intercalated smectite pending a detailed understanding of interlayer water organization. The present article thus reports on the hydration of (fluoro-)hectorite samples exhibiting similar charge density (structural formulae: $[\text{Na}_{0.8}\bullet\text{nH}_2\text{O}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{5.2}\text{Li}_{0.8}]^{\text{oct}}[\text{Si}_{8.0}]^{\text{tet}}\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$). Water sorption isotherms and PIGE/PIXE analyses allowed constraining the water content over the probed range of relative humidity and the bulk chemistry, respectively. Modeling of X-ray diffraction (XRD) profiles obtained along water vapor desorption isotherms allowed gaining additional insights on the distribution of interlayer H₂O molecules. Compared to hydroxylated smectites of similar charge, fluorinated hectorites contain ~30% less interlayer H₂O molecules although transitions between discrete hydration states are observed for similar values of relative humidity. These molecules overwhelmingly belong to the hydration sphere of interlayer cations (3-4 and 6-8 H₂O molecules per cation in the mono- and bi-hydrated states, respectively). As a consequence, the positional disorder of interlayer H₂O molecules is much reduced in fluorinated samples, thus reducing the minimum distance from an interlayer H₂O molecule to the smectite layer, most likely owing to the hydrophobicity of fluorinated layers. Finally, the distribution of layers with a given hydration state is more heterogeneous within smectite crystals for fluorinated smectites, compared to hydroxylated ones, possibly as a consequence of the improved crystallinity.

6.2 Introduction

Smectite, whose TOT or 2:1 layers include two tetrahedral sheets embedding an octahedral one, represents the most hydrated pole of phyllosilicates. Isomorphic substitutions within both tetrahedral and octahedral sheets induce a permanent layer charge deficit, compensated for by the presence of hydrated cations in the interlayer space. In addition to this significant negative layer charge and related charge-compensating hydrated interlayer cations, its minute crystal size, responsible for large surface areas, makes of smectite a favorable target for molecular engineering to design organic and inorganic hybrid materials, including smectite–polymer nanocomposites and pillared complexes of smectite–metal oxides. In particular, the exchange of smectite interlayer cations by large onium cations resulted in microporous and mesoporous materials with amphiphilic properties, (Ijdo et al. 1996; Ijdo and Pinnavaia 1998, 1999) whereas the ability of smectite to produce a variety of intercalation compounds has been widely used to produce nanocomposites for different applications. (Barrer et al. 1984; Sinha Ray and Okamoto 2003; Pavlidou and Papaspyrides 2008) In addition to isomorphic cation substitutions, smectite layers may present anionic substitutions with fluorine replacing the structural hydroxyl groups, especially for synthetic varieties. (Breu et al. 2001; Reinholdt et al. 2001; Breu et al. 2004; Reinholdt et al. 2005; Zhang et al. 2010) The presence of structural fluorine induces a significant decrease in the number of H₂O molecules hydrating interlayer cations, as shown by the water vapor sorption isotherms obtained on hydroxylated and fluorinated smectites of similar charge. (Michot et al. 2005; Malikova et al. 2006; Ferrage et al. 2010) To take advantage of the resulting additional versatility of smectite layers to fine-tune the hydrophilicity of pure or intercalated smectite, a detailed understanding of interlayer water organization is however required.

The present study thus aims at determining the organization of interlayer water in fluorinated and hydroxylated smectites of similar charge along the water vapor desorption isotherms. Along this isotherm, the stepwise decrease of the apparent layer-to-layer distance experimentally determined with X-ray diffraction (XRD) covers the four crystalline hydration states described previously for smectite: (Nagelschmidt 1936; Bradley et al. 1937; Mooney et al. 1952; Norrish 1954) tri-hydrated (3W, $d_{001} = 18\text{--}19$ Å), bi-hydrated (2W, $d_{001} = 14.9\text{--}15.7$ Å), mono-hydrated (1W, $d_{001} = 11.6\text{--}12.9$ Å),

and dehydrated (0W, $d_{001} = 9.7\text{--}10.2 \text{ \AA}$) smectites. XRD profile modeling allowed taking into account the intrinsic coexistence of layers with contrasting hydration states at given water activity conditions. (Cases et al. 1992; Berend et al. 1995; Cases et al. 1997; Cuadros 1997) Using additional constrains from water vapor desorption isotherms to quantify the amount of interlayer water, this technique allowed also gaining a detailed insight into the distribution and positional disorder of interlayer H₂O molecules and their relation with charge-compensating cations.

6.3 Materials and methods

6.3.1 Sample Preparation

Three hectorite samples were synthesized aiming at a common ideal structural formula $[\text{Na}_{0.8}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{5.2}\text{Li}_{0.8}]^{\text{oct}}[\text{Si}_{8.0}]^{\text{tet}}\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})_4$. The hydroxylated hectorite, hereafter referred to as OH-Hydr, was synthesized hydrothermally from gel precursors in an externally-heated Morey-type pressure vessel with an internal silver tubing. (Hamilton and Henderson 1968; Robert et al. 1993) Synthesis conditions were 400°C, 1 kbar P(H₂O), and a duration of four weeks. A fluorinated hectorite sample, hereafter referred to as F-Hydr, was synthesized with a similar hydrothermal procedure. A two-step procedure was used, however, for gel preparation. First, a magnesium depleted gel was prepared, based on the structural formula $[\text{Na}_{0.8}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{3.2}\text{Li}_{0.8}]^{\text{oct}}[\text{Si}_{8.0}]^{\text{tet}}\text{O}_{20}$, to avoid fluorine depolymerization. Second, the Mg-depleted gel was mechanically mixed with $\text{MgF}_{2(\text{solid})}$ to obtain the correct stoichiometry. Finally, sealed gold tubes were used rather than silver tubing to avoid interactions with the metallic vessel. This particular synthesis resulted in the presence of minor of quartz (SiO₂), sellaite (MgF₂), and enstatite (MgSiO₃). A second fluorinated hectorite (hereafter referred to as F-HT) was synthesized at high temperature from a melt as described elsewhere, leading to a material with very high homogeneity of layer composition and charge density. (Breu et al. 2001; Malikova et al. 2006; Marry et al. 2011)

All samples were initially sodium-saturated at room temperature by contact with aqueous solutions of NaCl (1 mol/L). Hectorites were shaken mechanically in saline solutions for 24h before separation of the solid fraction by centrifugation and addition of a fresh saline solution. Four repetitions of these steps ensured a complete cation

exchange. Excess sodium chloride was then removed by washing the solid four times by immersion for 24h in deionized water (Siemens® UltraClear, 18.2 MΩ.cm⁻¹).

6.3.2 Sample Characterization

Chemical analysis was performed using ion beam analysis to record simultaneously the signal from all elements present in hectorites and in particular from Li and F, in addition to Si, Mg, Na, O. (Dran et al. 2004; Salomon et al. 2008) PIGE/PIXE experiments (particle induced gamma- and X-ray emissions, respectively) were conducted with a 3 MeV proton beam at the AGLAE facility (CR2MF, Louvre Museum, Paris – France). Measurements were performed on solid pellets having a 1 cm diameter directly in air with an external microbeam (surface area of 1 mm²). F and Li concentrations were determined from the gamma emissions integrated at 110 and 197 keV (F) and at 477 keV (Li) and normalization to geostandards (MA-N and DR-N). Concentrations for other elements were calculated from the PIXE spectra using GUPIX.

Water vapor gravimetric desorption isotherms were measured using a lab-built quasi-equilibrium setup designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance. (Poirier et al. 1987) Water vapor was supplied to the sample (thermostated at 30°C) from a source kept at 45°C at a slow flow rate to maintain quasi-equilibrium conditions at all times. Isotherms were deduced from the simultaneous measurements of mass uptake and equilibrium pressure (gauge 0-100 Torr). The different samples studied (~100 mg) were initially outgassed at 110°C for 18 hours under a residual pressure of 1 Pa. In addition, N₂ BET surface areas were determined on Na-saturated samples using a Belsorp-Max volumetric gas sorption instrument.

6.3.3 Methods

Oriented slides were prepared for all three samples by drying at room temperature an aqueous clay suspension on a glass slide. XRD patterns were then recorded using either a Bruker D5000 diffractometer equipped with an Ansyco rh-plus 2250 humidity controller coupled to an Anton Paar TTK450 chamber (F-HT) or a Bruker D8 equipped with a MHG Messtechnik humidity controller coupled to an Anton Paar CHC+ chamber (OH-Hydr, F-Hydr). Intensities were measured with a SolXE Si(Li) solid state detector from Baltic Scientific Instruments for 4 s per 0.04° 2θ step over the 2-50° 2θ CuKα angular range. On the two instruments, the divergence slits, the two Soller slits,

the antiscatter, and resolution slits were 0.3°, 2.3°, 0.3°, and 0.1°, respectively. Samples were initially equilibrated at ~97% RH over a saturated CuSO₄ solution before being transferred to the chamber, where they were kept at 23°C under a constant flow of air at the desired RH during the whole data collection. RH was monitored continuously with a hygrometer (uncertainty of ~2% RH) located close to the sample. The dry state was obtained by outgassing the chambers (~10⁻³ Pa) at ambient temperature.

The algorithms developed initially by Drits and co-workers were employed to fit experimental XRD profiles over the recorded 2-50° 2 θ CuK α angular range using a trial-and-error approach.(Drits and Sakharov 1976; Drits and Tchoubar 1990) Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, and length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to 45 cm²g⁻¹, as recommended by Moore and Reynolds.(Moore and Reynolds 1997) Supplementary variable parameters included the layer-to-layer distance. The coherent scattering domain size along the c^* axis was characterized by a maximum value, set to 80 layers, and by a mean value (N). The z-coordinates of all atoms constituting the 2:1 (or TOT) smectite layer were set as determined previously for hectorites.(Seidl and Breu 2005) The interlayer configuration used for 3W layers included two planes of cations on each side of the interlayer midplane. The distance between each of these planes and the interlayer midplane [$\Delta d(3W)$] was refined to ~1.5 Å. Interlayer H₂O molecules were distributed symmetrically above and below these two cationic planes, the interlayer midplane thus hosting twice the number of H₂O molecules present in each of the outer planes. The interlayer configuration used for 2W layers was that proposed initially by Ferrage et al. (2005) with one plane of H₂O molecules on each side of the interlayer midplane, that hosts cations.(Burst 1969) This model was characterized by the distance ($\Delta d2W$) between the interlayer midplane and each of the planes of H₂O molecules. For 1W layers both cations and H₂O molecules were located in the interlayer midplane. A similar configuration was used for 0W layers however without H₂O molecules. The same Debye-Waller temperature factor was used for cations in all models ($B = 5 \text{ \AA}^2$). (Burst 1969) The overall amount of water at a given RH was not considered as a variable parameter in the present work and was constrained by water vapor sorption isotherms, the distribution of this overall amount between the different types of hydrated layers was however refined. N, $\Delta d2W$ and the Debye-Waller factor of H₂O molecules (B_{wat})

were considered also as variable parameters. The fitting procedure is detailed elsewhere.(Ferrage et al. 2005b; Ferrage et al. 2007c; Ferrage et al. 2010) The unweighted R_p parameter, which is mainly influenced by fit quality of intense diffraction maxima, was used to quantify the overall fit quality.(Howard and Preston 1989; Kaduk 1994)

Except when specifically needed to reproduce a low-angle super-reflection, interstratification of the different types of hydrated layers is systematically random in all mixed layers contributing to the diffracted intensity. The composition of the different mixed layers is however variable, thus leading to an overall segregation of the different layer types. The extent of this segregation can be quantified using the following parameter:

$$Sg(MW) = 1 - \frac{1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n [Ab.ML^i \times (W_{MW}^i)^2]}{\sum_{i=1}^n [Ab.ML^i \times (W_{MW}^i)]} \right)}{1 - \sum_{i=1}^n [Ab.ML^i \times (W_{MW}^i)]} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

where $Ab.ML^i$ represents the relative proportion of the i^{th} mixed layer contribution, W_{MW}^i the relative abundance in this mixed layer of the dominant major layer type in the sample, and n the total number of mixed layers.

6.4 Results

6.4.1 Chemical Composition

The element contents determined by PIGE/PIXE and reported in Table 6-1a were used to calculate structural formulae (Table 6-1b) for the three hectorites. Al and Ca were not included in the calculation of structural formulae because of their very low contents, sometimes close to detection limits. The systematic presence of quartz impurity in the samples, revealed by powder XRD (data not shown), prevented the normalization to this element and structural formulae were thus calculated assuming a total of 6.00 octahedral cations (Mg and Li). The O+OH content was calculated as the difference of the F content to 24 ($O_{20}(OH,F)_4$ basis). The structural formula calculated for F-Hydr used the Mg and Li contents determined experimentally despite the presence of the presence of sellaite (MgF_2) and enstatite ($MgSiO_3$) impurities in this sample. The overall charge of the 2:1 smectite layer is, however, consistent with that calculated for its hydroxylated equivalent (0.69 and 0.72 per $O_{20}(OH,F)_4$, respectively), and perfectly

balance by the number of interlayer cations for both samples. For F-HT, the amount of interlayer Na is significantly increased compared to hydrothermal samples (0.79 compared to 0.69-0.72 per $O_{20}(OH,F)_4$, respectively), thus suggesting a higher charge. The number of structural F in F-Ht is also significantly higher than that determined for F-Hydr, consistent with the synthesis conditions.

	OH-Hydr (%)	F-Hydr (%)	F-HT (%)
(a)			
Li	0.68	0.60	0.66
O/OH ^a	47.89	40.45	39.18
F	0.04	7.78	8.74
Na	2.20	2.01	2.36
Mg	17.05	16.35	16.69
Al	0.05	0.05	0.08
Si	32.09	32.71	32.22
Ca	0.00	0.05	0.07
(b)			
Si	8.00	8.00	8.00
Mg	5.27	5.31	5.27
Li	0.73	0.69	0.73
Na	0.72	0.69	0.79
O/OH	24.00	20.76	20.47
F	0.00	3.24	3.53
Excess charge	-0.01	0.00	0.06

^a The amount of O/OH was determined by difference.

Table 6-1 Composition Determined by PIGE-PIXE for the Hectorites Samples (a, weight %), and Deduced Structural Formulae (b, per $O_{20}(OH,F)_4$, see text for details).

6.4.2 Water Vapor Desorption Isotherms

All water vapor desorption isotherms exhibit similar type IV profiles with the presence of two steps corresponding to domains where bi-hydrated and then mono-hydrated smectite layers dominate (Figure 6-1). (Sing et al. 1985) Two main types of isotherms may be distinguished however from the content of interlayer H_2O corresponding to the different hydration states, fluorinated smectite containing $\sim 30\%$ less H_2O than its hydroxylated equivalent consistent with results obtained on fluorinated talc. (Michot et al. 1994) In addition, the transitions between the different hydration domains are much sharper for the F-HT sample compared to hydrothermal ones, consistent with the improved crystallinity of the former sample. (Seidl and Breu 2005) For F-HT, the transition between the two domains occurs at $\sim 65\%$ RH and is completed over a

10% RH range, and the plateaus corresponding to the main hydration states are extremely flat, with ~ 8.0 and 3.95 mmol H_2O per gram of clay over the 2W and 1W domains (92-72% RH, and 60-20% RH, respectively). The amount of H_2O desorbed from F-Hydr is consistent with that in F-HT, but its desorption isotherm is much smoother, consistent with data obtained on natural smectite. (Ferrage et al. 2011) Capillary sorption of H_2O molecules at RH values higher than 75% RH, impedes an accurate determination of the 2W domain that appears at first glance to extend from $\sim 90\%$ RH down to 60% RH, with a linear decrease of H_2O from ~ 9.8 to ~ 7.1 mmol/g (Figure 6-1). The 1W domain extends from 45 to 20% RH, with a linear decrease of the interlayer H_2O from ~ 4.5 to ~ 3.3 mmol/g. The transition between 2W and 1W states is smoother than for F-HT, spreading over $\sim 15\%$ RH, whereas the 1W/0W transition is similar for the two fluorinated samples with a decrease of the amount of H_2O from ~ 3.5 mmol/g at $\sim 18\%$ RH to 0.0 mmol/g at 0% RH. Finally the water desorption isotherm measured on OH-Hydr is similar to that of its fluorinated equivalent except for the amount of H_2O which is approximately 50% higher (Figure 6-1).

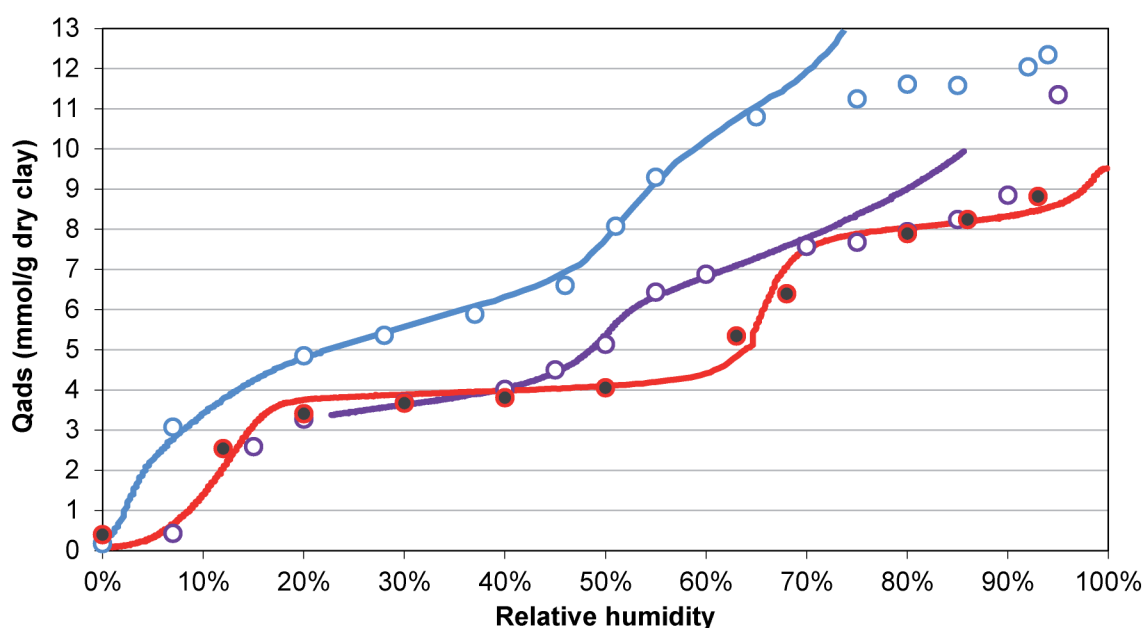


Figure 6-1 Smectite water content (Q_{ads}) as a function of relative humidity. Solid lines were obtained from water vapor desorption isotherms, whereas dots represent H_2O contents used for XRD profile modeling. Blue, purple, and red patterns represent OH-Hydr, F-Hydr, and F-HT samples, respectively.

6.4.3 XRD Profile Modeling

XRD data and their optimum fits are shown as a function of relative humidity in Figure 6-2 6-3 and 6-4, for OH-Hydr, F-Hydr, and F-HT, respectively. The relative proportions of the mixed layers contributing to calculated intensity and their compositions (proportions of the different layer types) are reported in Table 6-2, Table 6-3 and Table 6-4 for OH-hydr, F-Hydr, and F-HT, respectively. These Tables also include the main structural parameters of crystals (N), layers (layer-to-layer distance and its fluctuation – σz , and interlayer H₂O content and organization, with Δd parameters for 2W and 3W layers).

Table 6-2 Structural Parameters Used to Fit Experimental XRD Patterns of OH-Hydr as a Function of Relative Humidity.

	RH	98	94	92	85	80	75	65	55	51	46	37	28	20	7	0
Layer-to-layer distance (Å)	0W									9.80	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70
	1W				12.90	12.90	12.90	12.90	12.57	12.59	12.57	12.56	12.53	12.47	12.20	12.00
	2W	15.65	15.61	15.59	15.56	15.51	15.45	15.39	15.35	15.29	15.25	14.98				
	3W	18.86	18.80	18.50	18.30	18.20	18.00									
Number of interlayer H ₂ O molecules ^a	1W				4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.48	4.40	4.20	3.90	3.15	2.50
	2W	9.40	9.30	9.20	9.00	8.90	8.70	8.50	8.20	8.10	8.00	8.00				
	3W	12.00	10.50	9.00	8.40	8.10	7.50									
Debye-Waller factor of interlayer H ₂ O ^b	1W				2	5	5	5	14	43	48	50	50	49	50	50
	2W	50	50	43	39	45	39	28	49	45	50	50				
	3W	38	10	10	10	24	16									
Additional parameters ^c	Δd_{2W} (Å)	1.50	1.50	1.47	1.43	1.49	1.41	1.37	1.40	1.43	1.35	1.05				
	Δd_{3W} (Å)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50									
	σz (Å)	0.15	0.19	0.20	0.15	0.18	0.20	0.22	0.22	0.20	0.22	0.27	0.30	0.30	0.19	0.22
	σ^* (°)	2.3	4.2	4.4	4.5	4.2	4.3	4.4	4.3	4.2	4.0	3.9	3.6	3.5	4.0	3.3
Phase 1 ^d	Ab. (%)	0.49	0.75	0.73	0.83	0.79	0.76	0.74	0.33	0.28	0.53	0.88	0.85	0.78	0.15	0.25
	0W (%)										0.01	0.01			0.05	1.00
	1W (%)				0.02	0.02	0.02	0.02	0.59	0.90	0.98	0.99	1.00	1.00	0.95	
	2W (%)	0.87	0.96	1.00	0.98	0.98	0.98	0.98	0.41	0.10	0.01					
	3W (%)	0.13	0.04													
	CSD size	6.5	7.1	7.4	7.7	8.6	9.0	8.0	5.6	8.0	9.3	9.3	9.6	9.5	10.8	12.7
Phase 2	Ab. (%)	0.46	0.23	0.19	0.17	0.21	0.24	0.26	0.36	0.27	0.38	0.12	0.15	0.21	0.57	0.70
	0W (%)												0.15	0.20	0.24	0.93
	1W (%)							0.10	0.27	0.65	0.76	0.76	0.85	0.80	0.76	0.07
	2W (%)	0.70	0.75	0.80	0.80	0.90	0.90	0.90	0.73	0.35	0.24	0.24				
	3W (%)	0.30	0.25	0.20	0.20	0.10	0.10									
	CSD size	4.0	5.0	4.5	5.0	4.2	5.0	5.5	8.6	9.0	7.3	5.8	8.7	10.5	10.0	8.9
Phase 3	Ab. (%)	0.05	0.02	0.08					0.31	0.45	0.09			0.01	0.28	0.05
	0W (%)									0.06				0.40	0.40	0.50
	1W (%)								0.04	0.27	0.32			0.60	0.60	0.50
	2W (%)	0.50	0.50	0.50					0.96	0.67	0.68					
	3W (%)	0.50	0.50	0.50												
	CSD size	2.0	1.4	1.4					7.6	6.5	6.5			10.0	8.0	2.0

^a The number of interlayer H₂O molecules is given per O₂₀(OH,F)₄ for each layer type.

^b Debye-Waller factor of interlayer H₂O is given in Å² for each layer type.

^c Δd : distance, in projection along the c* axis, between the interlayer midplane and the maximum density of the H₂O molecule distribution. σz : Standard deviation of layer thickness. σ^* : Standard deviation of the distribution of particles orientation.

^d The relative abundance (Ab.), the composition (proportion of the different layer types), and the size of coherent scattering domains (CSD) are given for each contribution to the simulated diffraction pattern. Average CSD size is given in layers per crystal.

Table 6-3 Structural parameters used to reproduce experimental patterns of F-Hydr as a function of RH.

	RH	95	90	85	80	75	70	60	55	50	45	40	30	20	15	7	0
Layer-to-layer distance (Å)	0W										9.80	9.80	9.75	9.75	9.75	9.69	9.75
	1W							12.60	12.60	12.60	12.60	12.59	12.56	12.50	12.45	12.40	12.40
	2W		15.72	15.68	15.64	15.59	15.53	15.43	15.39	15.34	15.28	15.25	15.20	15.20	15.20		
	3W	18.81	18.80	18.79	18.70	18.55	18.40										
Number of interlayer H ₂ O molecules	1W							3.15	3.00	3.00	2.95	2.90	2.78	2.60	2.55	2.50	2.50
	2W		5.98	5.96	5.90	5.82	5.78	5.66	5.56	5.40	4.80	4.40	4.40	4.40	4.40		
	3W	8.70	8.49	8.40	8.25	8.10	7.95										
Debye-Waller factor of interlayer H ₂ O	1W							5	5	5	13	6	5	5	5	50	50
	2W		5	8	11	7	6	18	14	50	5	5	5	5	5		
	3W	10	50	11	12	5	5										
Additional parameters	Δd_{2W} (Å)		1.43	1.43	1.44	1.47	1.48	1.50	1.50	1.48	1.36	1.25	1.05	1.05	1.50		
	Δd_{3W} (Å)	1.50	1.50	1.48	1.44	1.38	1.29										
	σ_z (Å)	0.25	0.25	0.31	0.38	0.40	0.39	0.25	0.22	0.20	0.20	0.22	0.24	0.18	0.10	0.05	0.12
Phase 1	σ^* (°)	15.0	5.7	5.8	4.5	4.3	3.9	5.0	6.0	5.8	6.0	4.8	4.9	8.0	10.5	15.0	20.0
	Ab. (%)	1.00	0.26	0.62	0.79	0.79	0.74	0.44	0.38	0.19	0.12	0.07	0.03	0.26	0.04	0.42	0.28
	0W (%)															0.80	0.85
	1W (%)							0.02	0.05	0.12	0.16	0.20	0.30	0.95	0.90	0.20	0.15
	2W (%)		1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.98	0.95	0.88	0.84	0.80	0.70	0.05	0.10		
	3W (%)	1.00		0.01	0.01	0.01											
Phase 2	CSD size	8.1	13.4	12.5	12.5	12.9	11.8	11.1	10.7	6.9	5.9	4.0	5.7	12.0	7.0	14.8	15.0
	Ab. (%)		0.27	0.25	0.14	0.21	0.26	0.45	0.45	0.19	0.19	0.17	0.16	0.14		0.03	0.03
	0W (%)															0.50	0.70
	1W (%)							0.12	0.22	0.50	0.66	0.70	0.90	0.90		0.50	0.30
	2W (%)		0.88	0.85	0.85	0.90	0.95	0.88	0.78	0.50	0.34	0.30	0.10	0.10			
	3W (%)		0.12	0.15	0.15	0.10	0.05										
Phase 3	CSD size		12.0	10.0	11.0	11.0	11.0	7.8	7.9	7.9	9.1	5.0	8.7	6.1		6.1	15.0
	Ab. (%)		0.27	0.13	0.07				0.09	0.39	0.21	0.29	0.16	0.32	0.04	0.07	0.06
	0W (%)										0.02	0.02	0.03	0.15	0.40	1.00	1.00
	1W (%)								0.57	0.80	0.98	0.98	0.97	0.85	0.60		
	2W (%)		0.15	0.23	0.23				0.43	0.20							
	3W (%)		0.85	0.77	0.77												
Phase 4	CSD size		4.5	4.5	4.5				7.6	7.5	20.0	23.0	27.6	27.3	10.0	15.0	5.0
	Ab. (%)		0.20					0.11	0.08	0.23	0.48	0.47	0.65	0.28	0.92	0.48	0.63
	0W (%)												0.02	0.03	0.23	0.94	0.97
	1W (%)							0.80	0.93	0.95	0.95	0.95	0.95	0.97	0.77	0.06	0.03
	2W (%)		0.70					0.20	0.07	0.05	0.05	0.05	0.03				
	3W (%)		0.30														
Phase 4	CSD size		7.0					4.2	5.7	15.0	12.3	14.0	19.8	19.9	11.7	13.2	15.0

Table 6-4 Structural parameters used to reproduce experimental patterns of F-HT as a function of RH.

	RH	93	86	80	68	63	50	40	30	20	12	0
Layer-to-layer distance (Å)	0W										9.63	9.63
	1W			12.53	12.61	12.60	12.49	12.48	12.46	12.45	12.41	11.80
	1Wb ^a		12.40	12.42	12.38	12.38	12.38	12.38	12.37	12.37		
	2W	15.33	15.30	15.32	15.31	15.24	15.15	15.05	15.00	14.90		
	2Wb ^a	15.46	15.37									
Number of interlayer H ₂ O molecules	1W		3.35	3.35	3.30	3.00	2.95	2.90	2.68	2.60	2.50	2.50
	1Wb		3.35	3.30	3.00	2.80	2.75	2.70	2.90	2.60		
	2W	6.80	6.56	6.44	6.10	5.70	5.20	4.60	4.40	4.00		
Debye-Waller factor of interlayer H ₂ O	1W		10	5	7	5	7	5	5	5	5	5
	2W	8	10	5	5	5	50	5	20	5		
Additional parameters	Δd_{2W} (Å)	1.50	1.50	1.31	1.21	1.50	1.50	1.49	1.40	1.40		
	σz (Å)	0.25	0.22	0.12	0.06	0.07	0.12	0.13	0.12	0.12	0.16	0.13
	σ^* (°)	4.0	4.8	8.0	6.0	6.0	3.0	4.0	5.0	4.5	5.0	1.5
Phase 1	Ab. (%)	0.52	0.48	0.05	0.20	0.23	0.38	0.35	0.46	0.34	0.51	0.62
	0W (%)										0.09	0.99
	1W (%)						0.78	0.93	0.95	0.95	0.91	0.01
	1Wb (%)		0.01	0.75	0.90	0.90	0.10					
	2W (%)	1.00	0.99	0.25	0.10	0.10	0.12	0.07	0.05	0.05		
	2Wb (%)											
	CSD size	26	26	10	20	15	10	10	13	10	18	45
Phase 2	Ab. (%)	0.48	0.47	0.75	0.46	0.32	0.24	0.30	0.16	0.11	0.35	0.15
	0W (%)										0.35	0.80
	1W (%)			0.02	0.09	0.17	0.85	0.96	0.98	1.00	0.65	0.20
	1Wb (%)		0.02				0.13	0.02	0.01			
	2W (%)			0.98	0.91	0.83	0.02	0.02	0.01			
	2Wb (%)	1.00	0.98									
	CSD size	19	21	20	16	15	17	25	30	40	15	15
Phase 3	Ab. (%)		0.05	0.02	0.09	0.19	0.27	0.30	0.35	0.55	0.09	0.07
	0W (%)										0.48	0.90
	1W (%)										0.52	0.10
	1Wb (%)		0.30	1.00	1.00	1.00	0.98	0.99	0.99	0.99		
	2W (%)		0.70				0.02	0.01	0.01	0.01		
	2Wb (%)											
	CSD size		19	15	30	30	30	40	35	27	18	45
Phase 4	Ab. (%)			0.18	0.25	0.26	0.11	0.05	0.03		0.05	0.16
	0W (%)										0.50	0.53
	1W (%)			0.22	0.32	0.40	0.50	0.55	0.60		0.50	0.47
	1Wb (%)											
	2W (%)			0.78	0.68	0.60	0.50	0.45	0.40			
	2Wb (%)											
	CSD size			7	9	10	8	10	10		8	45

^a Two types of mono- and bi-hydrated layers (1W and 2W layers, respectively) with different layer-to-layer distances were necessary to fit the XRD data.

6.4.3.1 *OH-Hydr*

From ~98 to 92% RH, XRD patterns were fitted with three mixed layers, the two main ones including mostly or only 2W layers interstratified with minor 3W layers to fit the low-angle asymmetry of the 001 smectite reflection (Figure 6-2). The third mixed layer also contains 2W and 3W layers, but exhibits a maximum possible degree of ordering (MPDO) at $R = 1$ (see Drits and Tchoubar (1990) for details about mixed-layer nomenclature) and allows reproducing the weak super-reflection at $\sim 2.6^\circ 2\theta$. Below 92% RH, the super-reflection vanishes and two mixed layers are sufficient to reproduce XRD data. From this RH value down to ~65% RH, the main contribution is overwhelmingly composed of 2W layers with minor 1W layers to fit the high-angle asymmetry of the 001 smectite reflection, while the minor phase keeps a minor content of 3W layers down to 75% RH. While stable over the 85-65% RH range, the proportion

of 1W layers increases significantly at 55% RH as shown by the enhanced high-angle asymmetry of the 001 smectite reflection and by the development of a second order reflection at $\sim 14^\circ 2\theta$. Accordingly, the contribution of the mixed layer with negligible 1W layers decreases, and two mixed layers with significant or dominant 1W layers are needed to fit the XRD data. At 51 and 46% RH, the relative proportion of 1W layers increases in the three mixed layers required to fit both the broadened 001 smectite reflection and the coexistence of 00/ reflections corresponding to both 2W- and 1W-dominated mixed layers. At this point, one of the mixed layers contains essentially 1W layers, whereas 2W layers still dominates another mixed layer. The transition to an essentially mono-hydrated state is complete at 37% RH where two mixed layers are sufficient to fit XRD data. At this RH value, the sample is overwhelmingly mono-hydrated, with a minor contribution of 2W layers in the minor mixed layer. Following the desorption isotherm, 2W layers totally disappear at 28% RH, where minor 0W layers are present in one of the two mixed layers. At 20% RH, 1W layers still dominate, with a very similar composition. At 7% RH, the relative contribution of the mixed layer containing essentially 1W layers decreases strongly, consistent with the positional shift of the 001 smectite reflection to higher angles. The emergence of a mixed layer with significant content of 0W layers also contributes to increase the proportion of dehydrated layers. Finally, the pattern recorded at %0 RH is fitted with two mixed layers where 0W prevail, consistent with the almost rational series of 00/ reflections corresponding to a $d_{001} = 9.7 \text{ \AA}$.

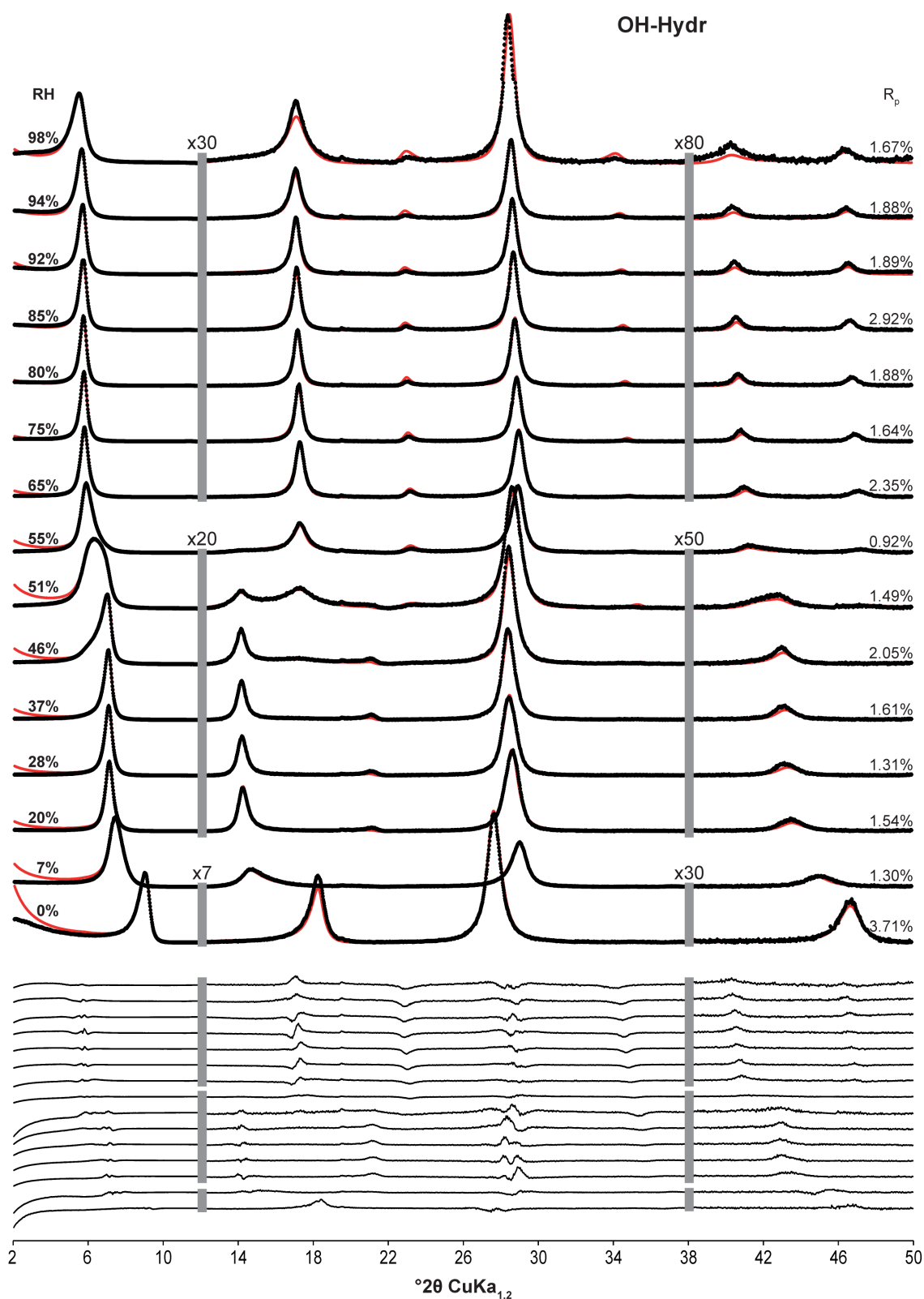


Figure 6-2 Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of relative humidity for OH-Hydr. Experimental and calculated XRD patterns are shown as crosses and solid lines, respectively. Difference plots are shown at the bottom of the figure. The vertical gray bars indicate a modified scale factor for the high-angle regions compared to the 2-10° 2θ angular range. The goodness of fit parameter R_p is indicated for each pattern.

6.4.3.2 *F-Hydr*

At 95% RH, the sample is essentially tri-hydrated, consistent with the rationality of 00/ reflections corresponding to a $d_{001} = 18.8 \text{ \AA}$. Departure from rationality (ξ), defined as the standard deviation of $k d_{00/}$ values, (Ferrage et al. 2005a) was calculated to be $\sim 0.024 \text{ \AA}$ (10 reflections). Contrasting with this simple picture, four contributions were necessary to fit the pattern recorded at 90% RH. The presence of reflections typical for 3W and 2W smectites () required the presence of periodic or mixed layer contributions corresponding to these two hydration states, whereas two additional mixed layers with prevailing 2W and minor 3W layers allowed fitting subtle features. From 85 to 70% RH, one periodic 2W contribution coexists with a mixed layer with prevailing 2W and minor 3W layers, the content of the latter layers decreasing steadily with the RH. At 85 and 80% RH, a third mixed layer with prevailing 3W layers is necessary to fit the low-angle shoulder of the smectite 001 reflection. The transition between bi- and mono-hydrated states occurs from 60 to 30% RH. This transition is characterized by a heterogeneous hydration behavior of F-Hydr and the presence of four contributions to the diffracted intensity. The relative contribution of the initially periodic 2W smectite decreases steadily with decreasing RH, as the content of 1W layers increases at the expense of 2W ones. Simultaneously, the relative contribution of a mixed layer with prevailing 1W and minor 2W layers increases together with its content of 1W layers. One of the two mixed layers necessary to fit the XRD data collected over this transition zone have intermediate composition between the previous two, 2W and 1W layers prevailing at 60 and 40% RH, respectively. The last contribution to the data is dominated by 1W layers over the whole transition, these layers coexisting with minor 2W layers at first and next with a marginal amount of 0W layers. Compared to 40% RH, the compositions of the four mixed layers used to fit the XRD data at 30% RH logically contain more 1W layers, the contribution of the only mixed layer still dominated by 2W layers being marginal. The transition to the mono-hydrated state is achieved. At 20% RH, all four mixed layers needed to fit the data are dominated by 1W layers, with the presence of minor 0W layers in the main contribution to account for the high-angle asymmetry of the smectite 001 reflection. When decreasing further the RH to 15%, the relative proportion of 0W layers in this dominant mixed layer increases as indicated by the positional shift of the smectite 001 reflection. At 7% RH, the transition from mono-hydrated to dehydrated state is essentially realized, although a significant proportion of

1W layers is present in two of the four mixed layers needed to fit the data to account for the low-angle asymmetry of the smectite 001 reflection at 9.91 Å. One of the mixed layers with similar contents of 0W and 1W layers exhibits MPDO at $R = 1$ and allows reproducing the super-reflection at $\sim 3.8^\circ 2\theta$. When decreasing further the RH to 0%, the content of 1W layers in these two mixed layers decreases together with their relative contribution, thus increasing the symmetry of this reflection.

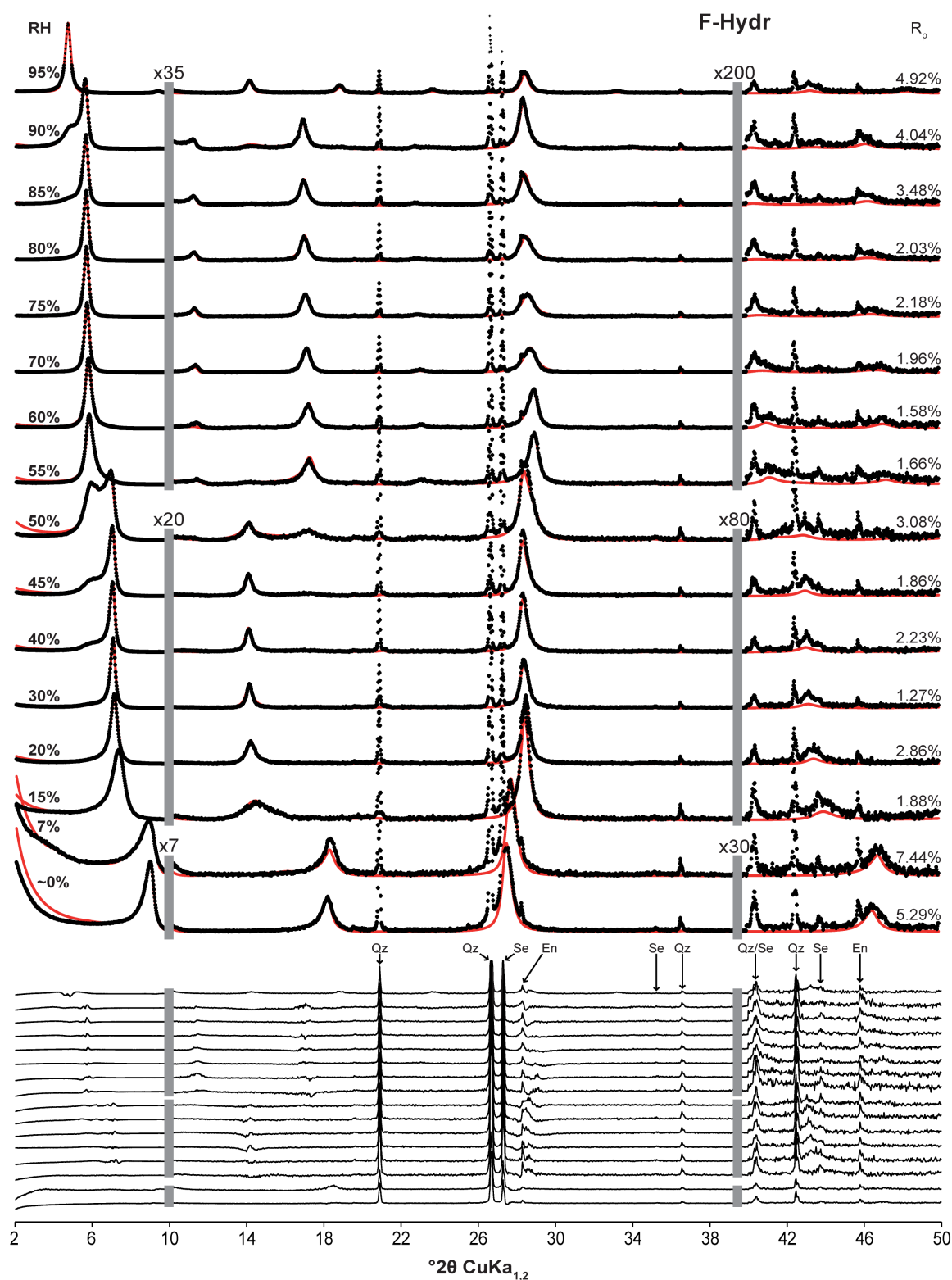


Figure 6-3 Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of RH for F-Hydr. Patterns as for Figure 2. Diffraction lines from quartz (SiO_2), sellaite (MgF_2), and enstatite (MgSiO_3) impurities are indicated as Qz, Se, and En, respectively.

6.4.3.3 *F-HT*

From 93 to 80% RH, the sample is essentially bi-hydrated, consistent with the rationality of 00/ reflections corresponding to a $d_{001} \approx 15.3\text{-}15.4 \text{ \AA}$, the ξ parameter being equal to $0.032 \text{ \AA}$ (8 reflections), $0.036 \text{ \AA}$ (8 reflections), and $0.103 \text{ \AA}$ (7 reflections) at 93, 86, and 80% RH, respectively. Accordingly, only 2W layers are present at 93% RH. Diffraction maxima broaden significantly however as the diffraction angle increases and a doublet is actually visible above $40^\circ 2\theta$, even after subtraction of the $K\alpha_2$ contribution (Figure 6-4), indicating the presence of 2W layers with distinct layer-to-layer distances (15.33 and $15.46 \text{ \AA}$, respectively, at 93% RH). The different 2W layer types are segregated in distinct crystallites. At 86% RH, crystallites with the two types of 2W layers interstratified with minor 1W layers still dominate the sample. A third, minor, mixed layer with 30% of 1W layers allows fitting weak peak tails. At 80% RH, four mixed layers had to be considered to fit the diffraction data. The main one contains essentially 2W layers, whereas the other two contain both 2W and 1W layers in contrasting proportions (78:22 and 25:75, respectively). All 2W layers exhibit the same layer-to-layer distance. Finally, a minor contribution corresponding to periodic 1W crystallites allows fitting the weak peaks of mono-hydrated smectite. From 68 to 63% RH, the relative contribution of periodic mono-hydrated smectite increases together with the relative proportion of 1W layers in the three mixed layer contributions. Two types of 1W layers with distinct layer-to-layer distances coexist in the sample, however in different crystallites. At 50% RH, The transition to mono-hydrated smectite is almost complete and the diffraction pattern is dominated by a rational series of 00/ reflections corresponding to 1W smectite (Figure 6-4). A periodic 1W contribution accounts for this series of reflections, whereas two mixed layers dominated by 1W layers allow fitting the high-angle shoulder of the 001 reflection. A fourth mixed layer with equivalent contents of 1W and 2W layers is also present. At this stage of the dehydration, the two types of 1W layers coexist within the same crystallites. The same mixed layers are present down to 20% RH, dehydration inducing both the steady decrease of the most hydrated mixed layers and the progressive increase of their 1W layer content. At 20% RH, two periodic 1W smectites, each with a distinct layer-to-layer distance, account for about $2/3$ of the sample, whereas the third contribution contains $\sim 5\%$ of 2W layers interstratified with 1W ones. The coexistence of two types of 1W layers is evidenced by the progressive peak broadening and splitting

with increasing diffraction angles, even after subtraction of the $K\alpha_2$ contribution (Figure 6-4). At 12% RH, the main contribution is still overwhelmingly dominated by 1W layers although strong peak tails indicate the presence of 0W layers in all four mixed layers required to fit the data. Under vacuum, dehydrated layers prevail in the four contributions. Three of these mixed layers contain more than 80% of 0W layers. The distinct reflection on the high-angle side of the 001 reflection (Figure 6-4) is characteristic of the fourth mixed layer which contains equivalent amounts of 0W and 1W layers.

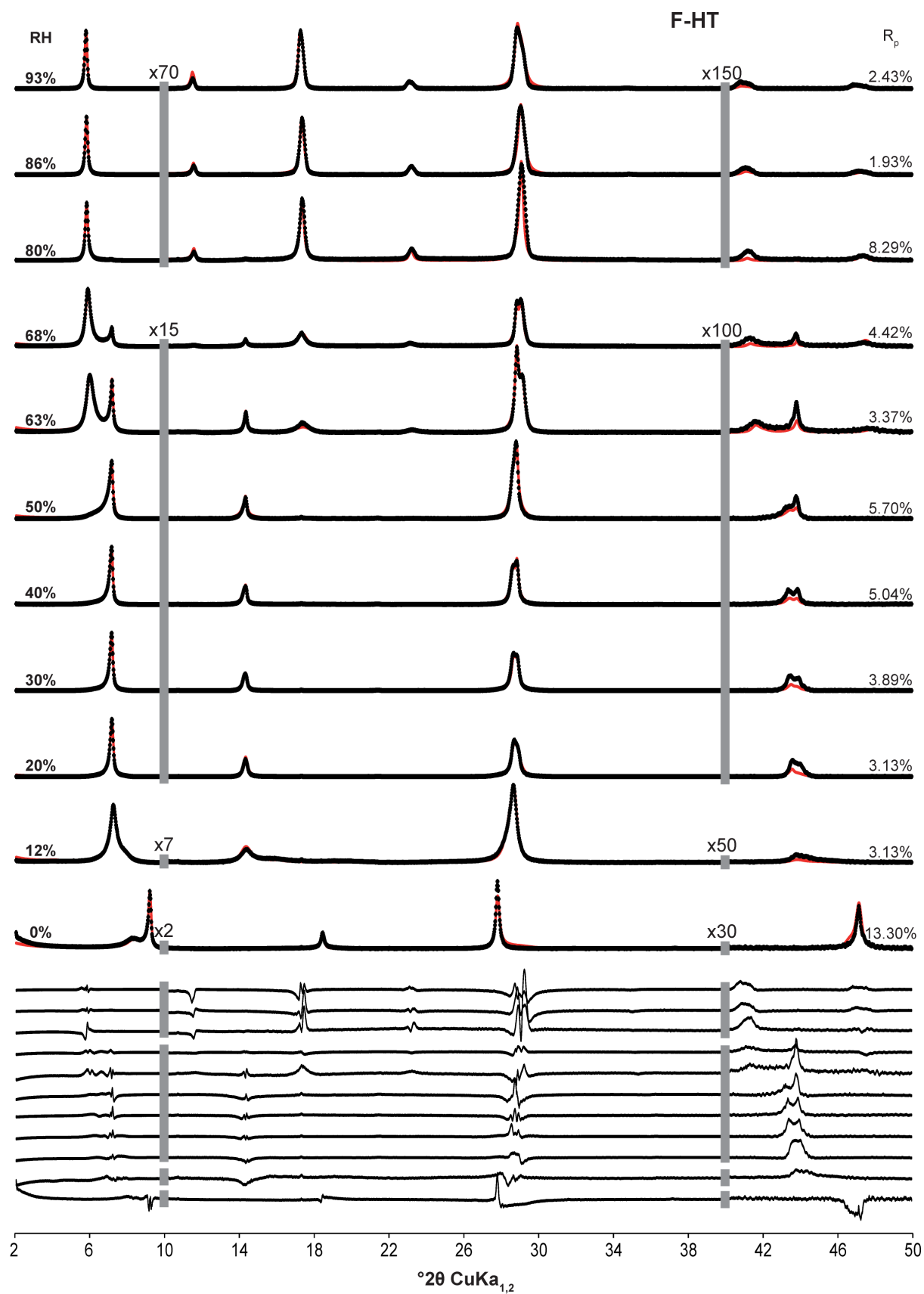


Figure 6-4 Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of RH F-HT. Patterns as for Figures 7-2

6.5 Discussion

6.5.1 Evolution of Smectite Hydration

The profile modeling approach used in the present study allows gaining precise insights into the overall hydration of the investigated smectite samples despite their heterogeneity. In particular, by plotting the relative proportions of the different layer types as a function of RH (Figure 6-5) it is possible to determine the actual position of the transition between different hydration domains and to assess hydration homogeneity. Plots obtained for both hydroxylated and fluorinated hydrothermal smectites are consistent with those obtained on synthetic smectite of equivalent charge but exhibiting tetrahedral substitutions (saponite S-Na_{0.8}). (Ferrage et al. 2010) Plateaus corresponding to bi-hydrated and mono-hydrated states are clearly visible over most of the investigated RH range, and the dehydration of 2W smectite occurs at ~50% RH. At low RH values, both samples are dominated by 0W layers, consistent with results obtained on saponite with similar layer charge. (Ferrage et al. 2010) Despite this overall consistency, minor differences occur between the samples, although both hectorite and saponite were obtained with the same synthesis protocol. (Hamilton and Henderson 1968; Ferrage et al. 2010) First, at high RH values hectorite samples contain a significant amount of 3W layers. These layers are actually predominant in F-Hydr that exhibits a rational series of 00/ reflections corresponding to a $d_{001} = 18.8 \text{ \AA}$. Despite minor imperfections (for example at $\sim 43.3^\circ 2\theta$), the overall fit of the pattern calculated with a strictly periodic 3W structure to the data support the hypothesized structure model for these layers. (Chang et al. 1995; Tambach et al. 2004; Tao et al. 2010; Holmboe et al. 2012) In addition, the proportion of 3W layers remains significant in hectorite down to ~80-85% RH. The absence of 3W layers in saponite is unlikely due to the experimental conditions as maximum RH values obtained with both this sample and F-Hydr were similar. The absence of 3W layers under high RH conditions in saponite is more likely due to the location of isomorphous substitutions in the tetrahedral sheets that leads to stronger interactions between the interlayer cations and the 2:1 layers. The transition from bi- to mono-hydrated state occurs at ~50% RH for the two hydrothermal hectorites. 2W layers persist however over a much extended range in F-Hydr compared to OH-Hydr and saponite. In the latter samples, the relative proportion of 2W layers is marginal at ~30% RH, compared to ~15% RH for F-Hydr. This specific

behavior will be discussed further in the section devoted to the structure of interlayer H₂O. Finally, dehydration occurs below ~15% RH for F-Hydr, which dehydrates more readily than hydroxylated samples initiated below ~10% RH (Figure 6-5a, b; in .(Ferrage et al. 2007c).

The overall hydration behavior of F-HT slightly differs from that of the hydrothermal hectorites. No 3W layers were detected in F-HT and the 2W-1W transition occurs at higher RH values (~65% RH – Figure 6-5c), despite the higher layer charge deficit of this sample (~0.8 per O₂₀(OH,F)₄) compared to hydrothermal ones (~0.7 per O₂₀(OH,F)₄). (Ferrage et al. 2007c). In addition, the transition spreads over a slightly extended RH range (~35% RH) compared to hydrothermal samples. On the other hand 1W-0W transition appears shifted towards lower RH values compared to F-Hydr.

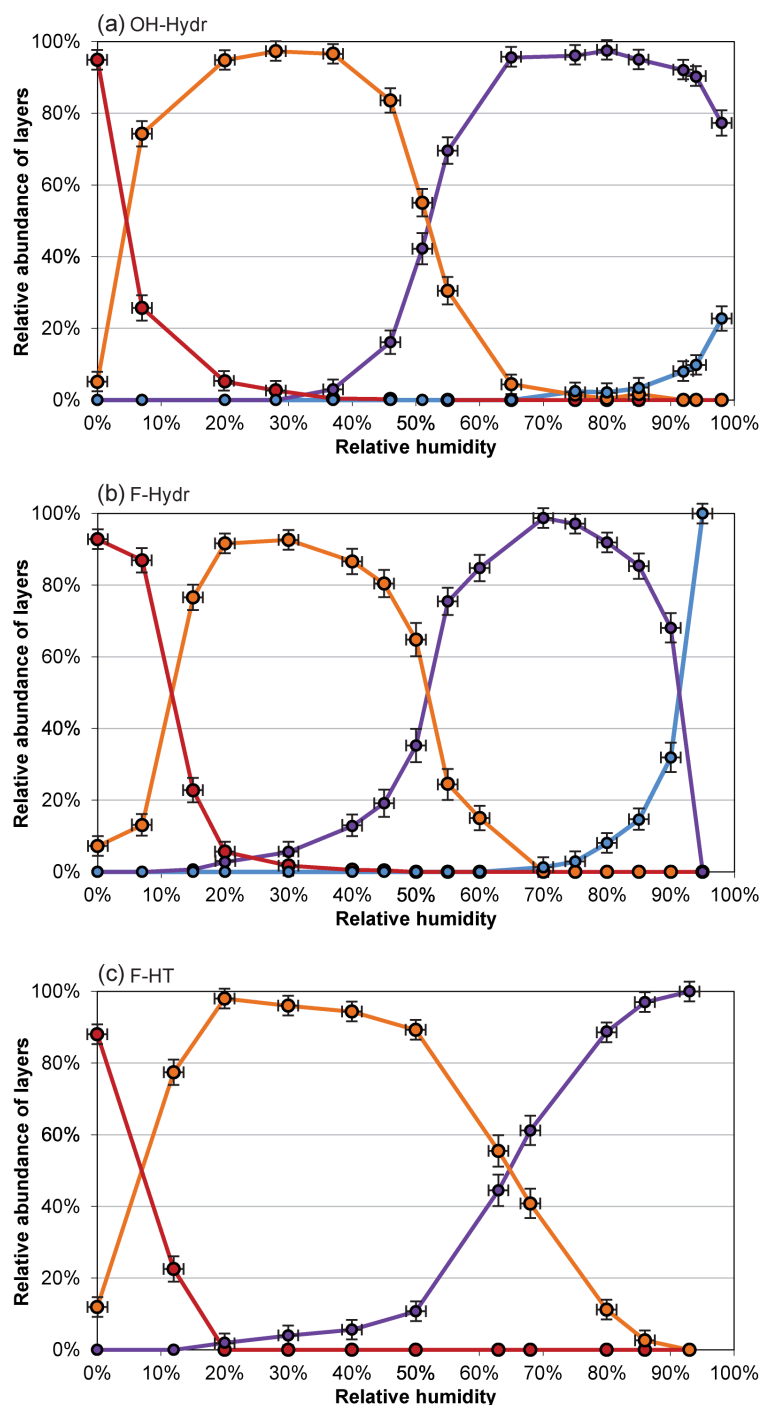


Figure 6-5 Evolution of the relative contribution of the different layer types (summing up all contributions to the diffracted intensity) along water vapor desorption isotherms for (a) OH-Hydr, (b) F-Hydr, and (c) F-HT. Blue, purple, orange, and red patterns represent 3W, 2W, 1W, and 0W layers, respectively. The error on RH was estimated to be $\pm 2\%$, that on layer abundance was considered to vary linearly from $\pm 2\%$ when the relative proportion of a given layer is 100 or 0%, to $\pm 5\%$ when this layer accounts for 50% of the total layers.

6.5.2 Dehydration Mechanism

As shown previously, (Ferrage et al. 2005a; Tertre et al. 2011a) statistical description of layer stacking may yield information on the actual reaction mechanisms affecting

smectite interlayers. In the present case, a segregation parameter can be calculated for the prevailing layer along the desorption isotherms (Figure 6-6). Over the plateaus with the clear prevalence of one layer type, values of the Sg parameter scatter from 0.0-0.2, consistent with values reported previously for the interstratification of layers with different interlayer cations. (Ferrage et al. 2005a; Tertre et al. 2011a) This parameter increases dramatically however during the transition from one hydration state to the other. For OH-Hydr, Sg parameter reaches ~ 0.3 during both 3W-2W and 2W-1W transitions, compared to ~ 0.05 -0.10 over homogeneous hydration domains. This sharp increase indicates that dehydration does not occur at random within smectite crystallites and that restricted domains with a predominant hydration state are formed during the transitions. The formation of such “homogeneous” domains is strongly enhanced for fluorinated samples with values of Sg parameter of 0.4-0.5 over the 3W-2W (F-Hydr) and 2W-1W (F-Hydr and F-HT) transitions. This confirms the qualitative assessment of XRD profiles for these two samples that exhibit clear doublets, distinctive of coexisting homogeneous domains with different hydrations states (Figure 6-2,). The origin of this specific behavior remains however unclear as it could arise directly from the fluorination or indirectly, for example through the crystallinity improvement. Crystallinity improvement is demonstrated by the larger sizes of coherent scattering domains determined for fluorinated hectorites compared to hydroxylated ones (Table 6-2, Table 6-3, and Table 6-4), and by the reduction of BET surface areas determined for F-Hydr compared to OH-Hydr (17.59 and 27.08 m²g⁻¹, respectively). The increase in crystal sizes measured for F-Hydr compared to OH-Hydr reduces also the discrepancy between the amount of H₂O sorbed and that of interlayer H₂O under high RH conditions (Figure 6-1), the two values being similar for F-HT consistent with large crystal sizes.

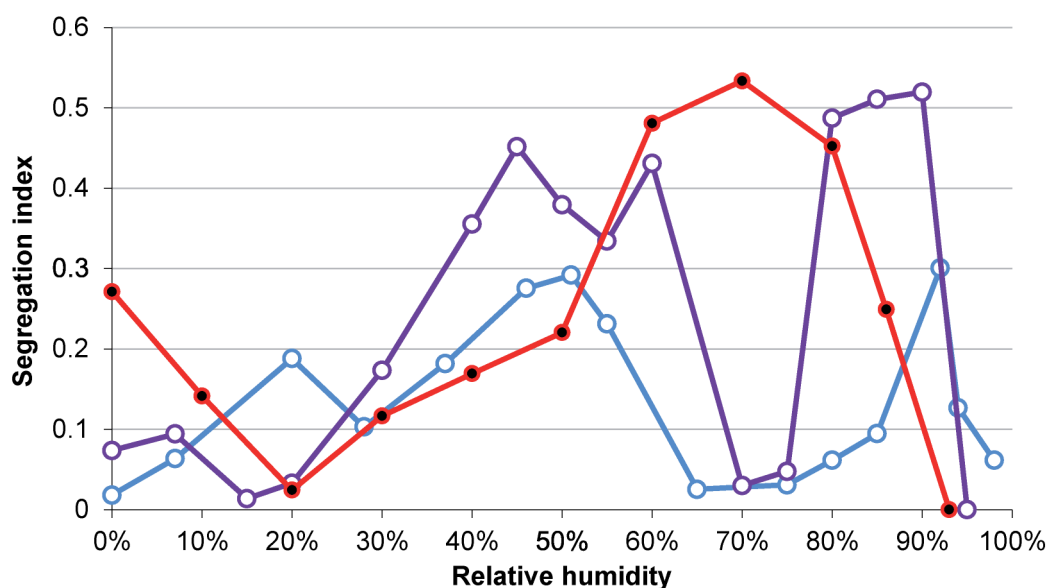


Figure 6-6 Segregation index (see text for details) of the main layer type as a function of RH along the desorption isotherm. Patterns as in Figure 1.

Lower values of the Sg parameter are calculated for the 1W-0W transition for all samples, possibly because this transition is less comprehensively described in the present study because of experimental constraints. It should be noted also that for F-Hydr this transition leads to the presence of an ordered mixed layer in which similar contents of 0W and 1W layers alternate with MPDO, as previously reported. (Moore and Hower 1986; Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2010)

6.5.3 Content and Organization of Interlayer H_2O

Water vapor desorption isotherms obtained on the three hectorites investigated (Figure 6-1) indicate a much reduced content of interlayer H_2O in fluorinated samples compared to hydroxylated ones. A similar decrease in external water content has been reported for fluorinated, compared to hydroxylated, non-swelling clay minerals (talc), (Michot et al. 1994) possibly owing to of hydrophobic basal surfaces for fluorinated 2:1 clay structures. Taking into account results obtained on hydroxylated saponites and the present results, the influence of charge location (tetrahedral vs. octahedral) and that of structural fluorine on the organization of interlayer H_2O will be assessed in both mono- and bi-hydrated smectites. (Ferrage et al. 2010)

6.5.3.1 *Mono-Hydrated Smectite Layers*

. 1W layers of OH-Hydr, S-Na_{0.8}, and S-Na_{1.4}, two hydroxylated saponites with ideal structural formulae $[\text{Na}_{0.8}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{6.0}]^{\text{oct}}[\text{Si}_{7.2}\text{Al}_{0.8}]^{\text{tet}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ and $[\text{Na}_{1.4}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{6.0}]^{\text{oct}}[\text{Si}_{6.6}\text{Al}_{1.4}]^{\text{tet}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, respectively, contain a similar number of interlayer H₂O molecules, this number decreasing from ~6 to ~3 per O₂₀(OH)₄ along the desorption isotherm (Figure 6-7a). For a given number of interlayer H₂O molecules, the layer-to-layer distance is ~0.15-0.20 Å higher in OH-Hydr compared to S-Na_{0.8} (Figure 6-7a). The observed increase in layer-to-layer distances is about constant over the whole RH range investigated and possibly arises from the reduced electrostatic interactions between the 2:1 layer and the cation owing to the contrasting location of the layer charge deficit between saponite (tetrahedral) and hectorite (octahedral). Consistently, the layer-to-layer distance decreases further when the electrostatic attraction between the 2:1 layer and the cation is increased by increasing the layer charge from 0.8 to 1.4 per O₂₀(OH)₄ for a given charge location (S-Na_{0.8}, and S-Na_{1.4}, respectively – Figure 6-7a). The contrasting undersaturation of oxygen atoms on the basal surfaces could also be responsible for the absence of 1W OH-Hydr layers with more than 5.0 H₂O molecules per O₂₀(OH)₄, the formation of layers with higher hydration states being favored by the weak cation-layer interactions. As suggested by water vapor sorption isotherms (Figure 6-1), the water content is much reduced in fluorinated samples compared to hydroxylated ones, with about 2.5-3.0 H₂O molecules per O₂₀(OH)₄ along the isotherm (Figure 6-7a).

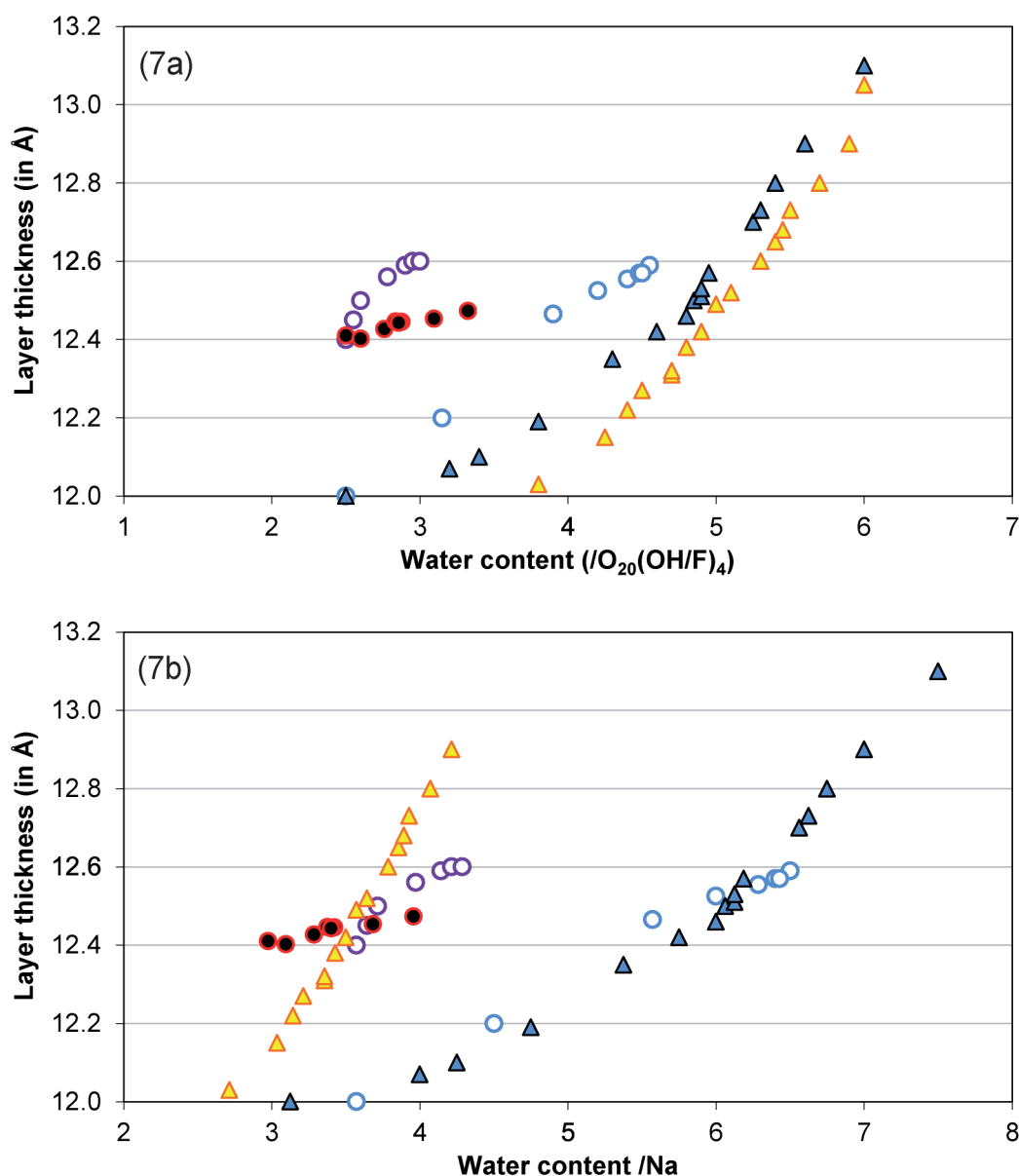


Figure 6-7 Evolution of the layer-to-layer distance as a function of interlayer water content for mono-hydrated layers. The number of interlayer H₂O molecules is normalized to O₂₀(OH,F)₄ (a) or to the number of interlayer cations (b). Results obtained on S-Na_{0.8} and S-Na_{1.4} by Ferrage et al. (Ferrage et al., 2010) are shown as blue and yellow triangles, respectively. Other patterns as in Figure 1.

The reduced content of interlayer H₂O in fluorinated samples logically induces a reduced number of H₂O molecules per cation (3.0-4.0 H₂O molecule per cation), this number being comparable with that obtained in high-charge S-Na_{1.4} (Figure 6-7b). Molecular modeling simulations indicated that for the latter sample, all H₂O molecules belong to the cation first hydration shell. (Michot et al. 2012) With increasing RH, the number of H₂O molecules increases and induces a limited evolution of the layer-to-layer distance

possibly owing to the reorganization of the cation hydration shells.(Jiménez-Ruiz et al. 2012) Depending on the water content, the hectorite layer-to-layer distance varies from ~ 12.4 to $12.6 \text{ \AA}$, a much reduced range compared to high-charge S-Na_{1.4}, (Ferrage et al. 2010) likely owing to the reduced density of interlayer species. The layer-to-layer distances determined for fluorinated samples are equivalent to those obtained for most hydrated 1W OH-Hydr despite the contrasting amounts of interlayer H₂O, most likely as the result of hydrophobic surfaces of fluorinated phyllosilicates.(Michot et al. 1994) In addition to reducing the number of interlayer H₂O molecules that can be hosted in a given size interlayer, fluorine also reduces the positional disorder of these interlayer species. In the present study, the positional distribution of interlayer H₂O molecules was modeled by using the Debye-Waller parameter (B_{wat}), commonly used to describe thermal motion, the water overall content being constrained by the water vapor desorption data. The B_{wat} parameter can be related to the full width at half maximum intensity (FWHM) of a Gaussian distribution,(Shashikala et al. 1993) that provides a decent description of interlayer H₂O positional distribution:(Ferrage et al. 2005a; Ferrage et al. 2010; Ferrage et al. 2011)

$$FWHM = \frac{\sqrt{B}\sqrt{\ln(2)}}{\pi} \quad (\text{Eq. 2})$$

Over the mono-hydrated domain, that is below 50% RH, FWHM values determined for OH-Hydr ($\sim 1.5 \text{ \AA}$ – Figure 6-8) are consistent with those reported for hydroxylated saponites.(Ferrage et al. 2010) On the other hand, values obtained for fluorinated hectorites ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) indicate i) that the minimum distance from H₂O molecules to the 2:1 layer is much higher for fluorinated samples compared to hydroxylated ones, and ii) that the positional scattering along z-direction of these molecules is much reduced in the former samples, consistent with the considered surface hydrophobicity of fluorinated phyllosilicates.

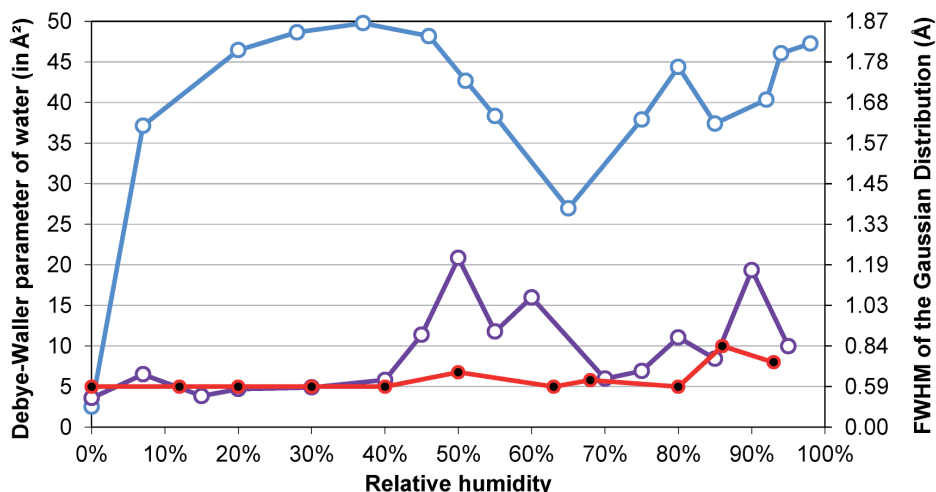


Figure 6-8 Evolution of the Debye-Waller parameter (Bwat) and of the related FWHM of interlayer H₂O molecules positional distribution as a function of relative humidity. Patterns as in Figure 1.

6.5.3.2 *Bi-Hydrated Smectite Layers.*

2W layers of OH-Hydr, S-Na_{0.8}, and S-Na_{1.4} contain a similar number of interlayer H₂O molecules, this number decreasing from ~10 to ~8 per O₂₀(OH)₄ along the desorption isotherm (Figure 6-9a). Consistent with the increasing electrostatic attraction between the 2:1 layer and interlayer cations, the layer-to-layer distance decreases from OH-Hydr to S-Na_{0.8}, and to S-Na_{1.4} for a given number of interlayer H₂O molecules (Figure 6-9a). In addition, the water content is much reduced in fluorinated samples compared to hydroxylated ones, with 4.0 to 7.0 H₂O molecules per O₂₀(OH)₄ along the isotherm, as for mono-hydrated smectite and consistent with the water vapor desorption isotherm (Figure 6-9a). When normalized to the number of interlayer cations, this reduced number of H₂O molecules in fluorinated hectorites is similar to that reported for S-Na_{1.4} (4.5-8.5 and 6.0-7.0 H₂O per cation, respectively – Figure 6-9b),(Ferrage et al. 2010) the layer-to-layer distance being shorter in the latter sample compared to hectorites. As discussed previously,(Ferrage et al. 2007c) the minimum layer-to-layer distance determined for S-Na_{1.4} despite the higher total number of H₂O molecules arises from interlayer species ordering. Similar low values were obtained for F-HT, whose layer charge and cation distributions are also ordered.(Seidl and Breu 2005; Möller et al. 2010)The number of interlayer H₂O molecules and the layer-to-layer distance depends much more on RH in hectorites than in the saponite sample, however. This likely originates from steric constrains.

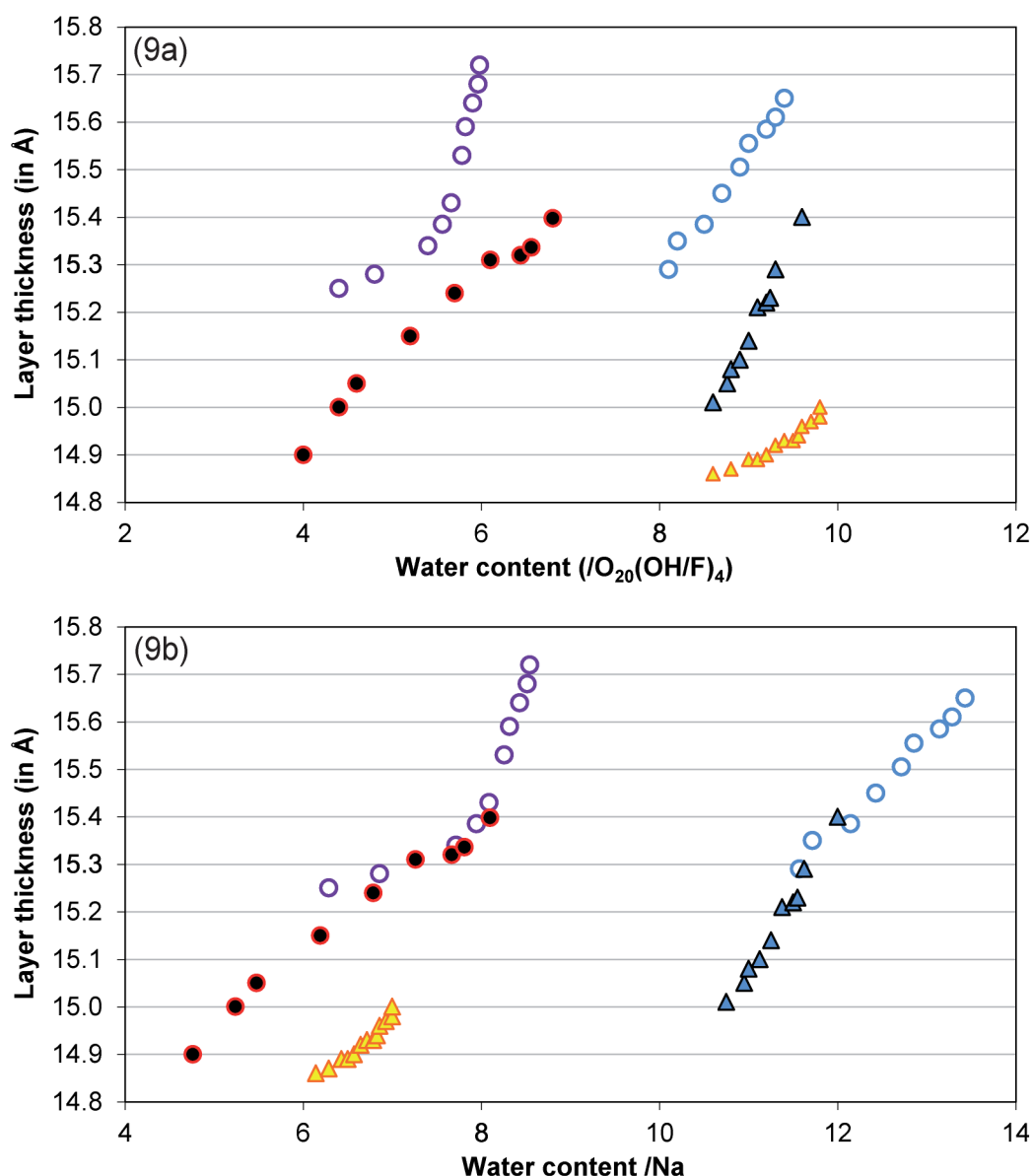


Figure 6-9 Evolution of the layer-to-layer distance as a function of interlayer water content for bi-hydrated layers. The number of interlayer H₂O molecules is normalized to O₂₀(OH,F)₄ (a) or to the number of interlayer cations (b). Patterns as in Figure 7.

Finally, H₂O molecules display similar configurations around interlayer cations in both hydroxylated and fluorinated hectorites with equivalent $\Delta d(2W)$ values (Table 6-2, Table 6-3 and Table 6-4), consistent with those reported for saponites.(Ferrage et al. 2010) The positional disorder of H₂O molecules is however significantly reduced and the minimum distance from H₂O molecules to the 2:1 layer increased in fluorinated hectorites, as indicated by the reduced B_{wat} parameters over the bi-hydrated domains (Figure 6-8). Consistent with 1W layers, these parameters correspond to Gaussian

distribution whose FWHM range from $\sim 1.2\text{-}1.5\text{ \AA}$ in hydroxylated samples to $\sim 0.5\text{-}0.75\text{ \AA}$ in fluorinated hectorites.

6.6 Conclusions

Charged fluorinated phyllosilicates exhibit a hydrophobic behavior similar to that previously demonstrated for uncharged clay surfaces. Hydration of charge-compensating interlayer cations remains effective however, although the content of interlayer H_2O is significantly reduced in fluorinated smectite compared its hydroxylated equivalent. For a given layer charge, the content of interlayer H_2O in fluorinated smectite is reduced by $\sim 30\%$ compared to their hydroxylated counterpart as only H_2O molecules directly hydrating interlayer cations are present in the interlayer space of fluorinated smectite. Exclusion of H_2O molecules not bound to interlayer cations is similar to the effect of increased layer charge, although the driving force is likely different (hydrophobicity of 2:1 layer surfaces and steric constraints, respectively). Hydrophobicity of fluorinated smectite surfaces also increases the minimum distance from interlayer H_2O molecules to the 2:1 layer both by increasing the layer-to-layer distance for a given content of interlayer H_2O molecules, compared to hydroxylated smectite, and by reducing the positional disorder of these molecules. For a given content of interlayer H_2O molecules, the layer-to-layer distance depends on the electrostatic interactions between the 2:1 smectite layer and interlayer cations, that is on the amount and location of the layer charge deficit.

The additional versatility of the smectite layer induced by fluorine for hydroxyl anionic substitutions is now to be used to fine-tune the hydrophilicity of pure or intercalated smectite. The contrasting behavior of fluorinated and hydroxylated smectite with respect to water is especially relevant also for the environmental applications of smectite, whose sorption and mechanical properties make an excellent sealant. (Gates et al. 2009) Owing to experimental constraints, fluorinated smectites have been used indeed to assess water dynamics in clay barriers. (Malikova et al. 2006; Malikova et al. 2007; Michot et al. 2007; Bihannic et al. 2009; Marry et al. 2011) Additional work, including collation with computational data, is thus required to take into account the contrasting structure of interlayer water in both smectite varieties and to estimate the impact of these structural differences on water dynamics.

6.6.1 Acknowledgments

Philippe Walter (CR2MF, Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire, Paris – France) and Pierre Chansigaud (IC2MP-HydrASA) are thanked for assistance with the PIGE/PIXE analyses, and for BET surface measurements, respectively. The CNRS interdisciplinary “défi” Needs, through its “MiPor” program, and the ANR “Jeunes Chercheurs” program (contract no. ANR-09-JCJC-0106-PorousClay) are thanked for the financial support provided to the present study.

7 SIMULATION GCMC D'ÉCHANTILLONS D'HECTORITES HYDROXYLÉES ET FLUORÉES.

7.1 Modélisation GCMC d'Hectorite

Nous avons pu voir durant les précédents chapitres la bonne prise en charge des simulations GCMC dans le cadre la modélisation de l'hydratation des smectites de charge tétraédrique et ce, grâce aux apports des études combinant données expérimentales et simulations (Ferrage et al. 2011). Cependant, jusqu'à maintenant, peu d'essais de modélisation d'échantillons d'argiles fluorées sont apparus dans la littérature (Malikova et al. 2010b). L'impact du fluor sur les molécules d'eau interfoliaire est quantifiable et la modélisation de diffractogramme rayons X offre un aperçu des arrangements moléculaires dans les interfoliaires de ces espèces selon l'axe c^* (cf. Chapitres 6). Mais, les quantités d'eau observées expérimentalement sont bien inférieures à celles obtenues grâce aux simulations ayant été réalisées à ce jour sur des échantillons hydroxylés. Les simulations ont été effectuées dans une boîte de simulation similaire à celle décrite dans les chapitres 4 et 5, dans un état mono et bihydraté à 28 et 80% RH respectivement. Les d_{001} correspondantes sont tirées du chapitre 6. Le modèle d'eau SPC, en accord avec les pré-requis ClayFF a ici été utilisé. La simulation permet d'extraire les quantités d'eau et les différents profils de densités atomiques pour les différents sets de paramètres. La confrontation de ces profils avec la diffraction des rayons X permettant d'apprécier la validité des arrangements. Cette étude préliminaire utilise les échantillons fluorés et hydroxylés d'hectorites $[\text{Na}_x]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x]^{\text{oct}}[\text{Si}_{8,0}]^{\text{tet}}\text{O}_{20}(\text{OH}/\text{F})_4$ issus de synthèse hydrothermale et de charges -0.75^e et -0.67^e respectivement, en accord avec les résultats PIGE PIXE (chapitre 6). Les isothermes de désorption pour les échantillons F et OH sont reportés Figure 6-1. Le set standard de charges partielles ClayFF, ainsi que les abréviations convenues sont reportés ci-après Table 7-1 :

Atomes/Abréviation	Charge (e)
'h*' : water hydrogen	'h*' : 0.4100
'ho' : hydroxyl hydrogen	'ho' : 0.4250
'o*' : water oxygen	'o*' : -0.8200
'oh' : hydroxyl oxygen	'oh' : -0.9500
'ob' : bridging oxygen	'ob' : -1.0500
'obos' : bridging oxygen with octahedral substitution	'obos' : -1.1808
'obts' : bridging oxygen with tetrahedral substitution	'obts' : -1.1688
'obss' : bridging oxygen with double substitution	'obss' : -1.2996
'ohs' : hydroxyl oxygen with substitution	'ohs' : -1.0808
'st' : tetrahedral silicon	'st' : 2.1000
'ao' : octahedral aluminum	'ao' : 1.5750
'at' : tetrahedral aluminum	'at' : 1.5750
'mgo' : octahedral magnesium	'mgo' : 1.3600
'mgh' : hydroxide magnesium	'mgh' : 1.0500
'cao' : octahedral calcium	'cao' : 1.3600
'cah' : hydroxide calcium	'cah' : 1.0500
'feo' : octahedral iron	'feo' : 1.5750
'lio' : octahedral lithium	'lio' : 0.5250
'Na' : aqueous sodium ion	'Na' : 1.0
'K' : aqueous potassium ion	'K' : 1.0
'Cs' : aqueous cesium ion	'Cs' : 1.0
'Ca' : aqueous calcium ion	'Ca' : 2.0
'Ba' : aqueous barium ion	'Ba' : 2.0
'Cl' : aqueous chloride ion	'Cl' : -1.0

Table 7-1 Paramètres de charge du champ de force ClayFF.

Finalement, chaque atome est représenté par des interactions non-liées avec son environnement. Les interactions sont calculées sur la base d'une charge partielle (e) et des paramètres LJ, R0 et D0 (comme détaillé chapitre 3). Ces deux derniers sont déduits lors de la création du champ de force et participent à sa cohérence globale. En considérant le set standard de paramètres de charges partielles de ClayFF, il faudrait considérer une charge de -0.525^e sur un atome de fluor, pour compenser la charge de la même manière qu'un groupement OH. Or, en faisant cela, la charge globale du système

reste identique et les répartitions des charges entre les atomes sont les mêmes. Logiquement, peu (ou pas) de variations de quantité ne devraient être observables. C'est en se basant sur ce constat que nous avons entrepris de modifier les paramètres (de charge) du champ de force ClayFF, afin de pouvoir reproduire les données observées expérimentalement.

7.2 Résultats

7.2.1 *Hectorite OH*

Dans le cadre de la simulation de l'hectorite OH, nous testerons un panel de paramètres de charges partielles modifiées, dans le but d'appréhender l'influence de ces variations sur les résultats de simulation d'échantillons hydroxylés qui sont bien pris en compte par ClayFF. Le set se décompose en deux catégories : les paramètres de charge avec un atome de magnésium de charge 1.36e et ceux avec un magnésium octaédrique de charge 1.05e. Cette dichotomie est motivée par l'aspect versatile de la valeur de charge pour le magnésium octaédrique. En effet, ClayFF rapporte une première charge pour un magnésium octaédrique ainsi qu'une seconde pour un octaèdre magnésien hydroxylé. Partant de ce constat, nous testerons les deux valeurs. Les autres charges modifiées concernent les oxygènes pontants (ob) et les oxygènes liés à une substitution octaédrique (obos), les valeurs standard pour ces deux sites sont de -1.05^e et -1.1808^e respectivement. Cependant, utilisées directement, ces deux valeurs ne permettent pas de déduire une structure cristalline de charge neutre sur la base des charges fournies par ClayFF. Pour pallier ce problème, nous fixerons logiquement la valeur des obos liés au magnésium à 1.05^e . En revanche, nous considérerons des valeurs de charge pour les oxygènes liés au lithium susceptibles d'osciller entre la valeur standard -1.1808^e et la valeur des oxygènes pontants -1.05^e . Ce faisant, nous basculons alors l'excès d'électronégativité sur les ob, plutôt que sur les obos. On notera ainsi les paramètres : 1.36_1, avec le premier chiffre représentant la valeur de la charge du Mg et le second, le numéro du set de données correspondant. Le tableau récapitule les configurations considérées pour l'étude :

	Atomes	st	mgo	lio	ob	obos (Mg)	obos (Li)	oh	ho	Na
	Nb									
	Atomes	8.00	5.25	0.75	12.00	5.00	.00	.00	.00	.75
	:									
	Charge	2.1000	1.3600	0.5250	-1.0500	-1.2825	-1.3238	-0.9500	0.4250	1.0000
2		2.1000	1.3600	0.5250	-1.1051	-1.2050	-1.2325	-0.9500	0.4250	1.0000
3		2.1000	1.3600	0.5250	-1.1602	-1.1275	-1.1413	-0.9500	0.4250	1.0000
4		2.1000	1.3600	0.5250	-1.2153	-1.0500	-1.0500	-0.9500	0.4250	1.0000
5		2.1000	1.3600	0.5250	-1.1453	-1.1396	-1.1808	-0.9500	0.4250	1.0000
6		2.1000	1.3600	0.5250	-1.2050	-1.0500	-1.0913	-0.9500	0.4250	1.0000
1		2.1000	1.0500	0.5250	-1.0500	-1.0500	-1.1688	-0.9500	0.4250	1.0000
2		2.1000	1.0500	0.5250	-1.0599	-1.0500	-1.1292	-0.9500	0.4250	1.0000
3		2.1000	1.0500	0.5250	-1.0698	-1.0500	-1.0896	-0.9500	0.4250	1.0000
4		2.1000	1.0500	0.5250	-1.0797	-1.0500	-1.0500	-0.9500	0.4250	1.0000
5		2.1000	1.0500	0.5250	-1.0420	-1.0621	-1.1808	-0.9500	0.4250	1.0000

Table 7-2 Paramètres Lennard-Jones utilisés pour la simulation GCMC d'hectorite hydroxylée

7.2.1.1 *Monohydraté*

	QH2O mmol/g	
Exp	1W – 5.5	2W -11.6
105_1	5.63	11.18
105_2	5.78	11.06
105_3	5.77	11.39
105_4	5.82	11.19
105_5	5.68	11.68
136_1	5.65	11.13
136_2	6.12	11.43
136_3	6.20	11.84
136_4	6.96	12.32
136_5	6.28	11.82
136_6	6.60	12.22

Table 7-3 Quantités d'eau (mmol/g) extraites des résultats des simulations GCMC en mono et bi-hydraté

Les quantités d'eau déduites des simulations GCMC sont très similaires. En effet, elles oscillent entre 5.63-6.96 et 11.06-12.32 mmol/g en 1W et 2W respectivement, la valeur expérimentale relevée dans les isothermes de désorption de vapeur d'eau étant de 5.5 et 11.6 mmol/g en 1W et 2W respectivement. Les profils de densité atomique extraits des simulations offrent une vision plus claire de la répartition de l'eau. On observe au sein de la Figure 7-1, pour les simulations Mg1.05, un profil typique d'état monohydraté. On note la répartition gaussienne des oxygènes centrés sur le milieu de l'espace interfoliaire avec leurs hydrogènes correspondants répartis sur un plan centré au milieu de l'espace

interfoliaire et sur deux plans polarisés, plus proches des surfaces basales. Finalement les cinq sets de paramètres LJ pour Mg1.05 simulent des configurations interfoliaires semblables, la seule différence observable étant la modification de l'intensité du profil atomique de l'oxygène, en rapport avec les quelques variations de quantités d'eau. A l'inverse, des disparités importantes apparaissent sur les sets LJ avec Mg1.36.

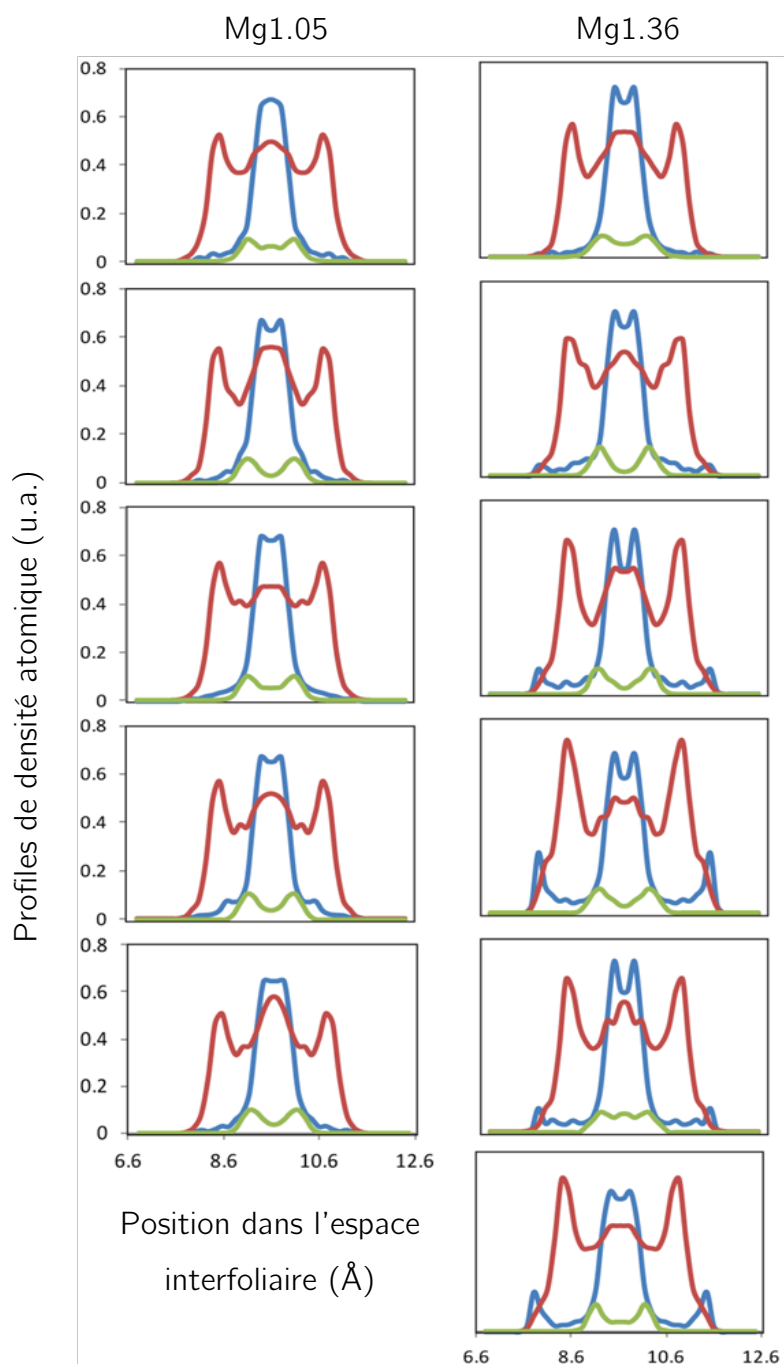


Figure 7-1 Profils de densité atomique extraits des simulations GCMC pour le set de paramètres Lennard Jones Mg1.05 et Mg1.36. Les lignes de couleur rouge, bleue et verte correspondent respectivement aux hydrogènes, oxygènes et cations.

A mesure où l'on modifie la répartition des charges, une augmentation de la quantité d'eau par maille apparaît. Les variations des quantités d'eau oscillent ici entre 5.95 et 6.96 mmol/g. Cette modification se traduit sur les profils de densité électronique. Le pic d'oxygènes central est relativement stable ici encore, mais, à l'inverse des échantillons Mg1.05, on note l'apparition de molécules à proximité des surfaces basales.

7.2.1.2 Bihydraté

La simulation de l'état bihydraté s'effectue à 80%RH. Les variations de quantités d'eau n'apparaissent pas particulièrement divergentes comparées aux données expérimentales Table 7-3 et sont restreintes entre 11.06 et 12.32mmol/g. Les profils de densités atomiques des simulations Mg1.05 apparaissent, de la même manière qu'en 1W, semblables. Le profil en double gaussienne est similaire pour les cinq simulations, en accord avec les états bihydratés déjà décrits et présentant deux maxima typiques de l'état deux couches d'eau avec la présence de molécules d'eau polarisées à environ 2.7Å du feuillet. La position des maxima de densité atomique des molécules d'oxygènes s'avère constante entre les échantillons. Les tests Mg1.36 voient l'apparition d'un plan d'eau proche de la surface basale pour les simulations au delà de Mg1.36_3.

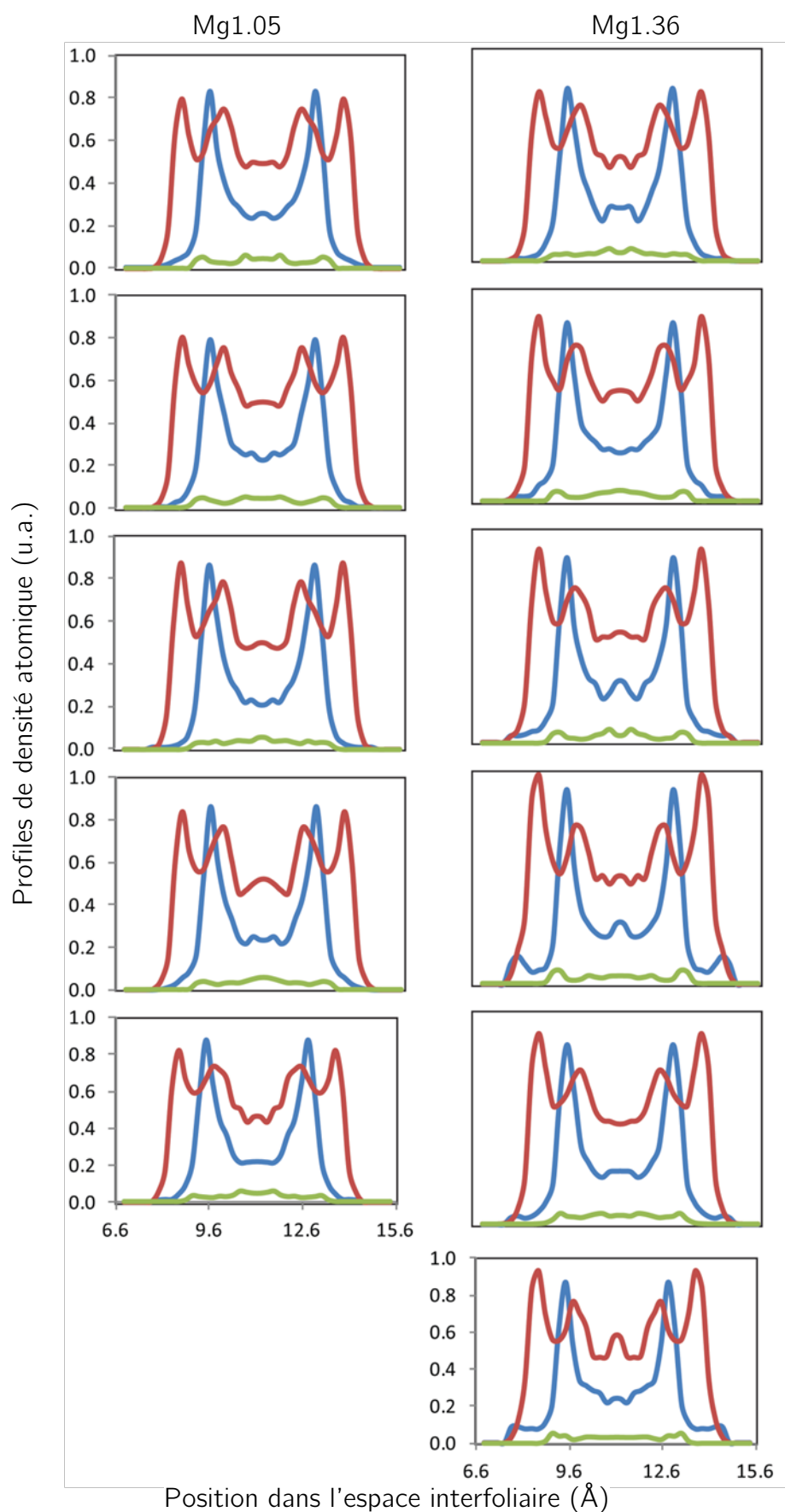


Figure 7-2 Profils de densité atomique extraits des simulations GCMC pour le set de paramètres Lennard Jones Mg1.05 et Mg1.36. Les lignes de couleur rouge, bleue et verte correspondent respectivement aux hydrogènes, oxygènes et cations.

7.2.2 Hectorite F

La simulation des Hectorites fluorées basé pour le groupement fluore sur les paramètres de Lennard-Jones de Koneshan et al (1998) appelle une nouvelle inconnue. Outre le calcul d'une structure neutre, nécessaire à la simulation GCMC, il faut également prendre en compte la charge partielle attribuée au groupement F. Malheureusement, la littérature s'avère extrêmement pauvre de ce point de vue, il apparaît donc difficile d'utiliser des sets de paramètres déjà affinés dans le cadre de notre étude. Pour pallier à cela, nous appliquerons une procédure similaire à celle de l'échantillon hydroxylé, avec l'ajout d'une variation possible de la charge du groupement fluor. Ce groupement a été laissé libre de prendre des valeurs de charge de : -1, -0.875, -0.7, -0.525, -0.35 et -0.175e. Nous parcourons ainsi la totalité de la gamme de charges possibles et vraisemblables pour un tel groupement. Les éventuels excès ou déficits de charge induits par la modification du fluor seront répartis sur les oxygènes liés aux substitutions lithium et magnésienne, d'une manière similaire à l'échantillon hydroxylé. Là encore, nous testerons les deux gammes de charge magnésienne. L'ensemble des simulations est noté Mg1.05_-0.5_1 : le premier item représente la charge du magnésium considéré, le second la charge du fluor et le dernier le numéro du set de charge reporté dans la table dans l'annexe «Paramètres de simulation GCMC Hectorite fluoré». Les paramètres de charge du silicium, du lithium et du sodium n'ont pas été modifiés et ont été fixés à 2.1^e, 0.525e et 1.0^e respectivement. Pour des raisons de temps de calcul, les tests ont été effectués uniquement à l'état monohydraté dans un premier temps.

7.3 Discussion

7.3.1 Hectorite OH

La quantité de simulations effectuées rend la prise en compte de l'évolution des différents paramètres délicate. De ce fait, et pour mieux la décrire, nous poserons un paramètre de charge octaédrique qui peut-être considéré comme le moment dipolaire du feuillet vu depuis l'octaèdre :

Octahedral Charge

$$= (O(obso(Mg))_{atomes} * \left(\frac{obso(Mg)}{2} \right)) + obso(Li)_{atomes} * \left(\frac{obso(Li)}{2} \right) \\ + O(oh)_{atomes} * oh + H_{atomes} * ho + Li_{atomes} * lio + Mg_{atomes} * mgo$$

Ainsi, l'évolution des différents paramètres est prise en compte au sein d'une équation globale.

La couche tétraédrique, quant à elle, peut-être simplement déduite telle que : $Tetrahedral\ Charge + Octahedral\ Charge = -0.75e$ (OH samples) -0.67 (F samples)

7.3.1.1 *Etat monohydraté*

Les résultats des simulations Mg1.05 ne divergent pas significativement malgré les changements des charges des différents types d'oxygènes, le résultat global est stable et en adéquation avec les isothermes de désorption de vapeur d'eau. Les plus grandes disparités apparaissent sur les simulations Mg1.36.

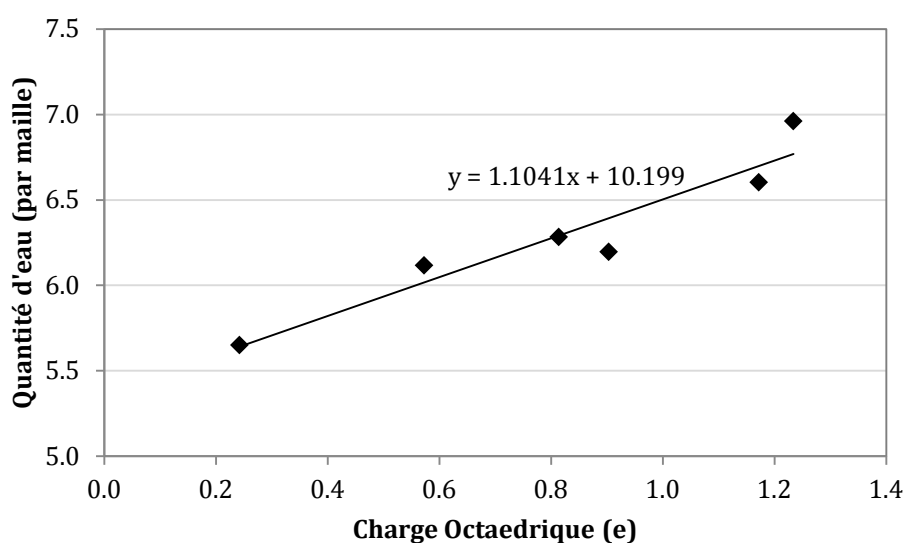


Figure 7-3 Relation entre la quantité d'eau par maille issue des simulations GCMC pour les échantillons Mg1.36 et leur charge octaédrique respective 1W.

Pour ces dernières, l'observation de l'évolution de la quantité d'eau en fonction de la charge octaédrique fait apparaître une tendance linéaire entre ces deux paramètres (Figure 7-3). Plus la charge des octaèdres augmente, et par conséquent que la charge relative aux tétraèdres diminue, plus les quantités d'eau interfoliaire augmentent. Cela se traduit sur les profils de densités atomiques par l'apparition d'un nouveau plan d'eau, à proximité des surfaces basales. Cependant, une telle électronégativité des tétraèdres est très loin du modèle initial de ClayFF. Afin d'appréhender la vraisemblance des profils obtenus, nous comparerons les résultats les plus différents en 1W aux données de diffraction des rayons X.

Les profils Mg1.05_1 et Mg1.36_6, présentent les résultats les plus divergents. Ils sont comparés aux diffractogrammes de rayons X expérimentaux de l'humidité correspondante (Figure 7-4). On observe très clairement une détérioration du fit pour l'échantillon Mg1.36_6, ce dernier présentant une surestimation de la raie 004. En revanche, le profil tiré de la simulation Mg1.05_1 permet d'obtenir un fit en excellent accord avec les données expérimentales.

Il apparaît que les configurations tirées des simulations Mg1.36 sont les plus éloignées des données expérimentales et que l'apparition d'un plan à proximité des feuillets dans ce cas n'est lié qu'à une surestimation de l'électronégativité des surface basales, qui va faussement induire le rapprochement de molécules d'eau sur les surface basales, et par conséquent détériorer la qualité de la modélisation DRX.

D'autres tests, non présentés ici, montrent que la totalité des configurations en Mg1.05 serait susceptible d'être en accord avec les données expérimentales. Partant d'un tel constat, une contrainte supplémentaire est nécessaire afin de trouver un set LJ cohérent sur la gamme d'humidité.

7.3.1.2 *Etat bihydraté*

Afin de pouvoir mieux cerner quel set de données permettrait de modéliser à la fois pour

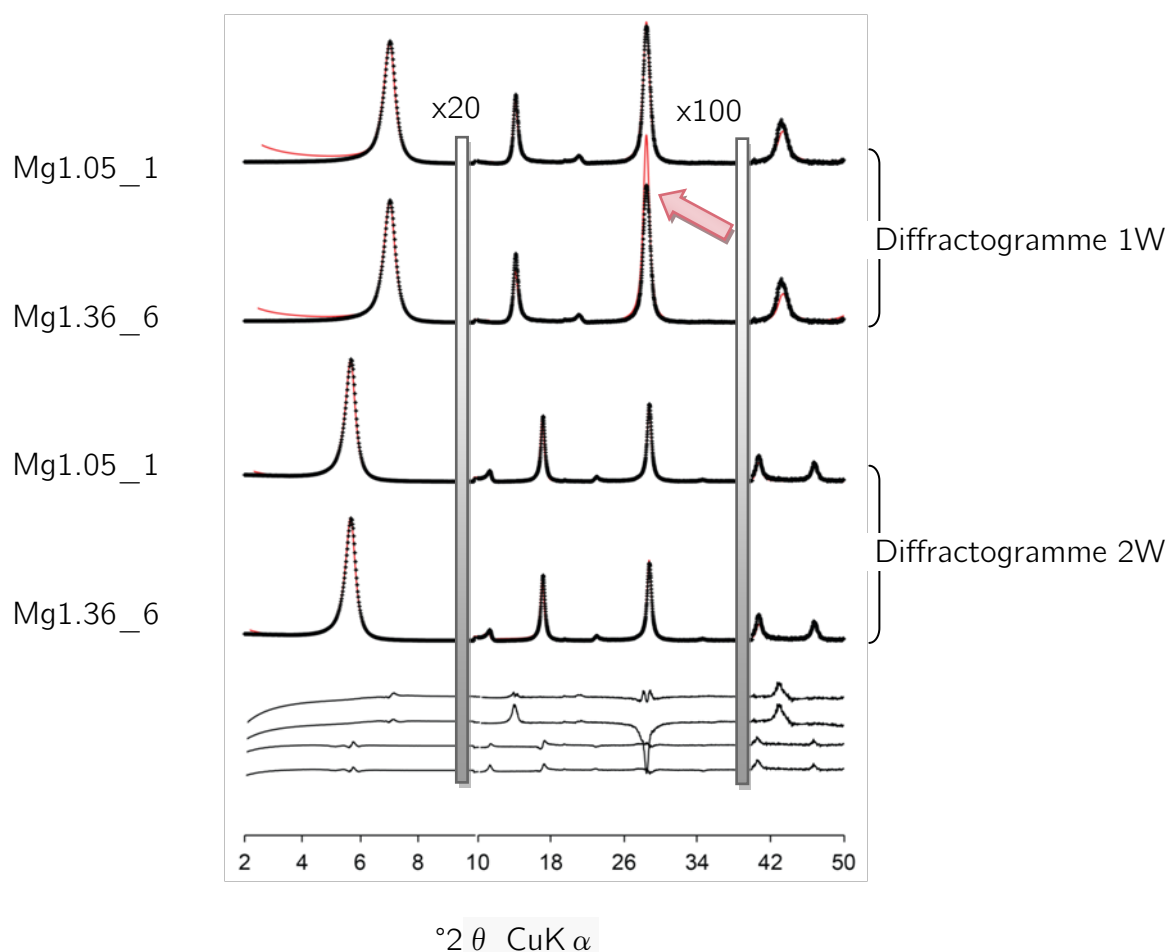


Figure 7-4 Diffractogrammes expérimentaux d'hectorite-OH à 28 et 80%RH en point noir. Les lignes rouges représentent les diffractogrammes simulés tirés des profils de densité électronique pour Mg1.05_1/Mg1.36_6 en 1W et 2W. Les barres grisées représentent le facteur de multiplication. Les différences entre données expérimentales et données simulées sont représentées sous les diffractogrammes.

l'état une couche et l'état deux couches, nous effectuerons une comparaison entre les résultats de simulation les plus éloignés et les données expérimentales à 80%RH. Dans ce second cas, les différences entre données expérimentales et données simulées sont difficilement détectables sur les diffractogrammes. Les deux arrangements apparaissent satisfaire les données de diffraction et ce, malgré la présence cette fois encore, d'un plan d'eau proche des surfaces basales. En effet, en 2W, on comptabilise environ neuf molécules d'eau par maille, soit quasiment deux fois plus qu'à l'état une couche. Le rapport entre les maxima de densités atomiques est tel qu'ils ne suffisent pas à modifier sensiblement, pour la diffraction, la densité électronique de l'interfoliaire. Le plan proche des surfaces basales est ainsi quasiment invisible. Les deux profils les plus extrêmes offrent une simulation identique. Dans ce cas, il semble que la principale influence sur la diffraction des rayons X soit liée à la position des deux maxima d'oxygènes. Ces positions vont alors réguler la majeure partie de la qualité de la modélisation des diffractogrammes, à l'image des tests de sensibilité effectués dans le chapitre sur l'état 3W.

7.3.2 Conclusion

Il apparaît que le set le plus cohérent de paramètres Lennard Jones est celui relié à une charge Mg1.05, telle que décrite par ClayFF pour un octaédre hydroxylé. La comparaison des quantités d'eau extraites pour ce set de paramètres de charges avec les données d'isothermes de désorption de vapeur d'eau et les quantités d'eau utilisées dans les modélisations X correspondantes montre que deux sets se dégagent : les sets Mg1.05_1 et Mg1.05_5 sont les plus proches des valeurs expérimentales en 1W et 2W, respectivement, la dispersion des quantités d'eau étant très limitée et quasiment de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur l'isotherme de désorption d'eau.

Atomes	st	mgo	lio	ob	obos (Mg)	obos (Li)	oh	ho	Na
Nb	8.00	5.25	0.75	12.00	5.00	3.00	4.00	4.00	0.75
Atomes :									
	2.1000	1.0500	0.5250	-1.0500	-1.0500	-1.1688	-0.9500	0.4250	1.0000
	2.1000	1.0500	0.5250	-1.0420	-1.0621	-1.1808	-0.9500	0.4250	1.0000

Le set Mg1.05_1 considère la substitution octaédrique comme étant de charge similaire à une substitution tétraédrique telle qu'elle est décrite dans les paramètres standards ClayFF. Dans le cas de Mg1.05_5, c'est la valeur de la substitution octaédrique qui est en accord ClayFF. La modification de la répartition des charges s'effectue alors sur les oxygènes liés au magnésium et les oxygènes pontants qui sont légèrement sous-saturés et sursaturés respectivement comparés à la valeur standard -1.05^e .

7.3.3 Hectorite F

7.3.3.1 Etat monohydraté

L'ensemble des résultats des simulations pour l'hectorite fluorée se retrouve résumé au sein de la Figure 7-5 qui représente les quantités d'eau dérivées des simulations GCMC par maille en fonction des paramètres de charge du fluor et du magnésium. Une tendance similaire à celle des échantillons hydroxylés se dessine : à mesure que la charge de l'octaèdre est réduite par les différents basculements de charge sur les oxygènes à proximité, les quantités d'eau baissent.

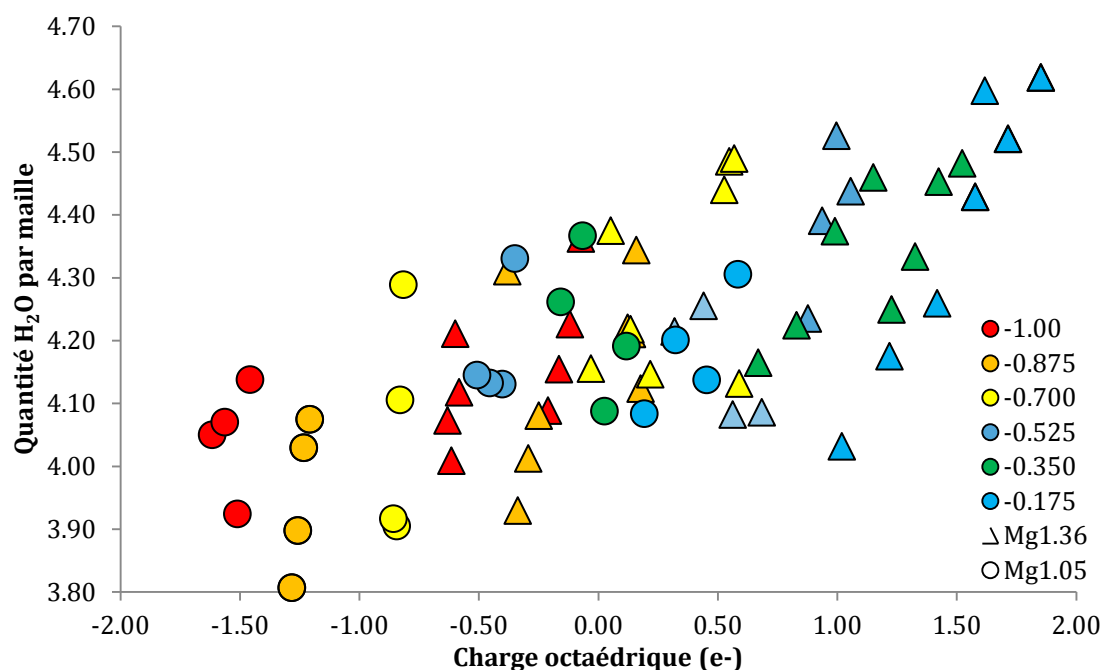


Figure 7-5 Résultats des quantités d'eau par maille extraites des simulations GCMC pour l'hectorite fluorée en fonction de la charge de l'octaèdre. Les marqueurs ronds et triangulaires servent à repérer les simulations pour un magnésium de charge 1.05 et 1.36^e respectivement. Les couleurs sont attribuées en fonction de la charge du groupement fluor considéré.

Le minimum de quantité d'eau par maille est ainsi obtenu pour un groupement fluor de charge -0.875^e avec une répartition des charges telle que :

N°Simulation	QH2O par maille	ob	obos (Mg)	obos (Li)	mgo	f
5	3.81	-1.0375	-0.8750	-1.0500	1.0500	-0.8750

Table 7-4 Paramètre de charge partielle simulant les quantités d'H₂O par maille les plus basses pour une hectorite fluorée

L'ensemble de ces paramètres, qui peuvent paraître étendues, permet de mettre en lumière l'impact de la répartition de la charge sur les quantités d'eau. Ainsi, plus le groupement fluor est considéré électronégatif, plus la sous-saturation de la couche octaédrique va être exacerbée. En fonction du report de charge considéré, sur les ob ou sur les obos une infinité de configurations est possible. C'est pour cela que nous avons tenté de garder une cohérence en contraignant les valeurs par rapport au set standard de ClayFF, afin qu'elles divergent le moins possible de ces dernières.

Malgré la possibilité de faire baisser la quantité d'eau, il se trouve que les quantités déduites sont encore une fois supérieures aux quantités constatées expérimentalement. D'autres tests ont été entrepris afin d'amplifier le phénomène. Nous avons ainsi testé pour les paramètres de charges de la Table 7-4 : une modification du shift entre les feuillets : $-a/3$, $-b/3$, $-a/3-b/3$ ou aucun shift, une modification du rayon R_0 des atomes d'oxygènes de : 3.55, 3.80 et 4.00. Les résultats sont reportés ci-dessous :

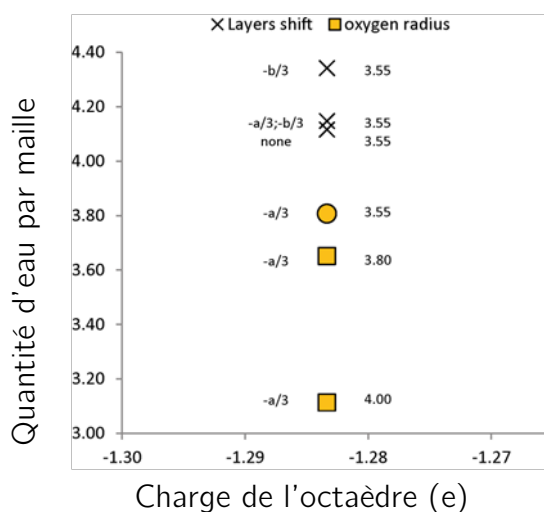


Figure 7-6 Quantité d'eau par maille extraite des simulations GCMC pour le set de données Table 7-4, en considérant une modification du shift des feuillets ou un rayon d'oxygène différent.

La modification du rayon d'oxygène permet de diminuer une fois encore les quantités d'eau dans l'espace interfoliaire. Ce changement permet de repousser les maxima des plans d'eau des surfaces basales, les quantités d'eau sont alors réduites. A l'inverse, la modification du shift entre les feuillets ne permet pas de répondre à notre problématique. Toute configuration différente d'un arrangement $-a/3$ induit une augmentation des quantités d'eau. La configuration face à face des cavités ditrigonales offre la configuration électronique interfoliaire la moins favorable aux molécules d'eau. Finalement, le set de charges de la Table 7-4 doublé d'un rayon d'oxygène augmenté à 4Å, permet d'obtenir des valeurs de quantités d'eau en adéquation avec les quantités expérimentales. Dans une telle configuration, on observe une désertion des molécules d'eau de l'espace interfoliaire laissant de grands espaces vides (Figure 7-7). Les cations présentent une sphère d'hydratation composée de quatre molécules d'eau, qu'ils partagent ou non en fonction de leur proximité. Très peu de molécules apparaissent

libres, ce qui laisse imaginer une diminution importante de la dynamique dans un tel état.

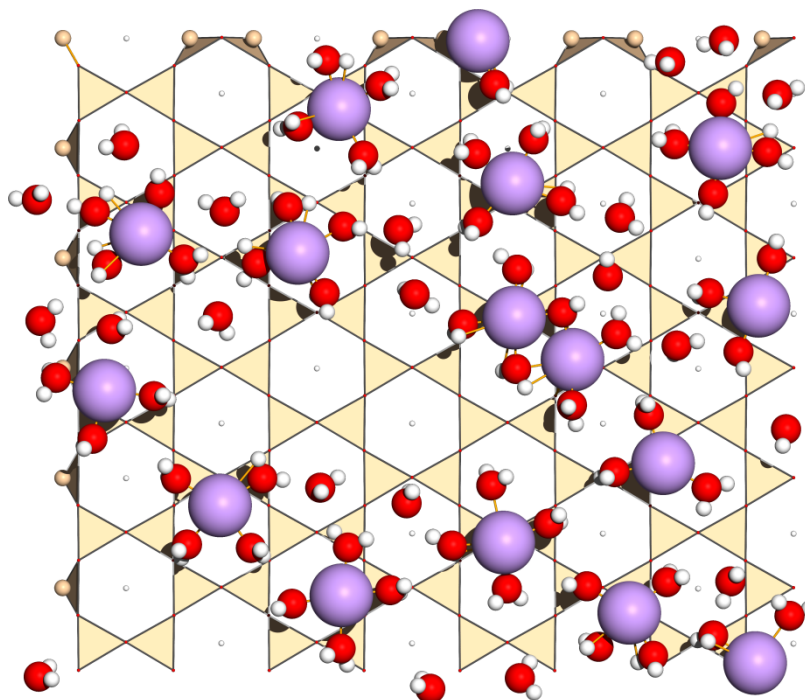


Figure 7-7 Représentation d'un interfoliaire monohydraté de fluorohectorite dans le plan (a, b) avec les paramètres de simulation extraits de la Table 7-4

7.3.3.2 *Confrontation à l'expérimental*

Finalement, dans le cas d'un set cohérent de paramètres de simulation, les valeurs ici proposées se doivent de reproduire également les quantités d'eau des feuillets bihydratés. Or, la modélisation GCMC de Table 7-4 avec un rayon d'oxygène de $4.0\text{\AA}$ à 80%RH permet d'obtenir des quantités d'eau de $8.5\text{ H}_2\text{O}$ par maille, soit environ $11.2\text{ mmolH}_2\text{O/g}$ argiles. De telles valeurs sont quasiment du même ordre de grandeur que pour une hectorite hydroxylée, la fluorohectorite se plaçant expérimentalement à $8\text{ mmolH}_2\text{O/g}$ argiles.

La modélisation de l'état monohydraté avec le set de charge Table 7-4 et un rayon d'oxygène de $4\text{\AA}$ montre un bon accord avec les données expérimentales. On observe une légère surestimation de la raie 002, mais la globalité du profil de diffraction est correctement reproduite. De plus, les quantités d'eau ainsi que les positions des différents maxima sont en accord avec celles initialement prédites par la diffraction. Dans le cadre de la simulation deux couches, on observe l'apparition de disparités. En effet, les raies de diffraction 002, 003 et 005 sont surestimées. Cette surestimation est clairement issue de la quantité d'eau trop importante qui va faire croître le facteur de structure de manière anormalement élevée.

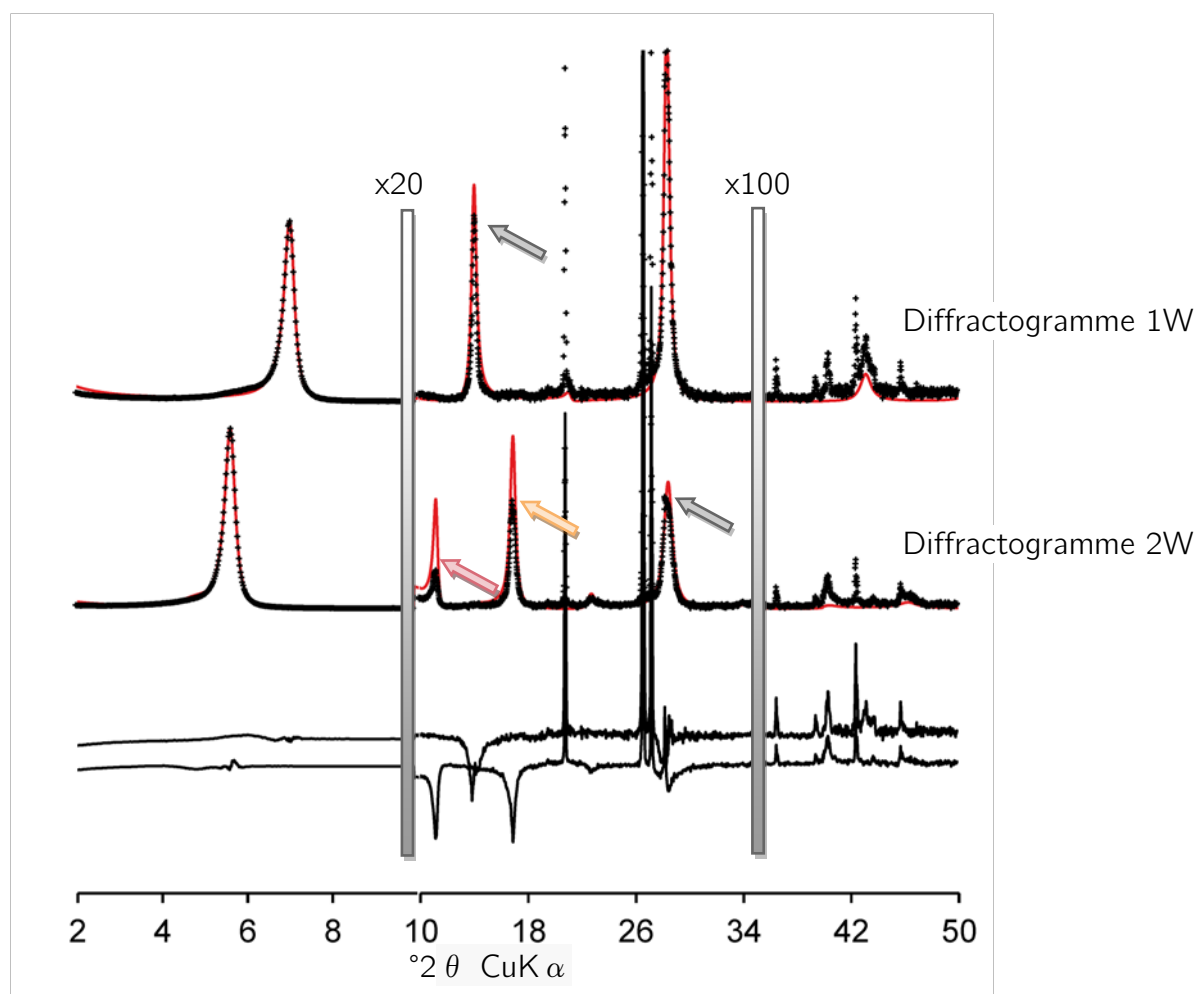


Figure 7-8 Comparaison des diffractogrammes expérimentaux 1W et 2W d'une fluorohectorite avec les diffractogrammes modélisés tirés des configurations interfoliaires des simulations GCMC Table 7-4 avec un rayon d'oxygène de 4.0Å.

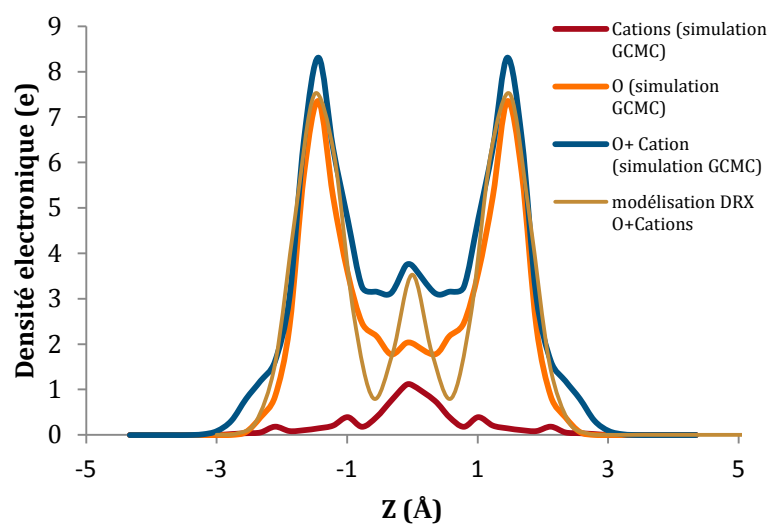


Figure 7-9 Comparaison des densités électroniques des espèces interfoliaires extraites de la simulation GCMC Table 7-4 avec un rayon d'oxygène de 4.0Å avec la modélisation de diffractogrammes de rayons X extraits du chapitre 6.

On note également une intensité relative trop importante pour la raie 003, en lien avec un profil de densité atomique erroné. La Figure 7-9 compare ainsi le profil 2W de la simulation GCMC avec celui initialement déduit de la modélisation de diffractogramme de rayons X. De prime abord, les profils sont très proches. En effet, les positions des maxima sont bien reproduites. En revanche, l'intensité de ces derniers est surestimée. De plus, le profil GCMC tend à maintenir une densité atomique importante à proximité des cations, ce qui doit être en lien avec la surestimation de la raie 003.

7.4 Conclusion

La modélisation des hectorites hydroxylées apparaît en excellente adéquation avec les données expérimentales. Les deux sets de paramètres de charges partielles réalistes répondent tous deux aux exigences requises dans cette étude. Une augmentation des contraintes serait donc nécessaire pour pouvoir choisir parmi ces deux sets de données, en considérant, par exemple, un nombre accru d'humidités relatives ou via des techniques complémentaires telles que la diffraction des neutrons. Étonnement ces résultats apparaissent tous avec une charge octaédrique de 1.05° et non la charge de 1.36° classiquement préconisée.

Dans le cadre de la simulation d'espèces fluorées, il semble possible de reproduire les données expérimentales pour l'état monohydraté. Cependant, l'état deux couches nécessite des améliorations. Les quantités sont encore surestimées. Malgré cela, les simulations obtenues ne sont pas complètement éloignées de l'image de l'interfoliaire vue par la modélisation DRX et résoudre le problème de quantité d'eau permettrait, à lui seul, d'obtenir un excellent accord avec les données expérimentales. Le fluor a clairement un aspect hydrophobique sur l'interfoliaire. L'une des façons trouvées en simulation GCMC pour reproduire, en partie, ce phénomène, a été de considérer une surface basale électropositive, en lien avec un groupement fluor électronégatif. L'eau quittant l'interfoliaire n'est pas liée au cation, on maintient ainsi des sphères d'hydratation complètes avec un réseau de molécules d'eau liées.

La manière de concevoir cette hydrophobicité via la répartition de charges offre une piste de réflexion. Néanmoins, le fait de modifier les charges partielles implique

logiquement la modification des paramètres de Lennard Jones correspondants. Une autre piste pourrait être de s'appuyer sur les développements récents sur les champs de force polarisables qui cherchent à tenir compte des variations appropriées dans la répartition de charge avec l'environnement diélectrique.

8 CONCLUSION - PERSPECTIVES

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des études sur la description et la compréhension du gonflement et de la structuration interfoliaire dans les smectites.

Les techniques employées dans cette étude ont montré leur validité vis-à-vis de la description des configurations interfoliaires (Figure 8-1, 8-2). L'utilisation croisée d'approches expérimentales et modélisatrices a permis de préciser les paramètres influençant les interactions au sein de l'interfoliaire, autorisant ainsi une meilleure compréhension de la structure des espèces présentes. De plus, cette approche fournit des explications sur l'origine des différences de comportement observées. Les travaux décrits dans ce manuscrit se sont donc appuyés sur ces avancées méthodologiques pour essayer de préciser les configurations interfoliaires qui n'étaient pas encore connues. En effet, une question clé dans l'évaluation de la sécurité du stockage des déchets ménagers et nucléaires est la capacité à modéliser le transport de solutés dans l'argile, dans des conditions quasi-saturées en eau. C'est pourquoi nous nous sommes appliqués à décrire l'état tri-hydraté jusqu'à proposer, d'une manière similaire à Moore and Reynolds (1997), un set de paramètres directement utilisable dans les routines de calculs des raies 00l. La répartition gaussienne des couches d'eau au sein de l'interfoliaire a été longtemps discutée. La distribution interfoliaire de l'état 3W montre qu'il est possible de rendre compte d'un arrangement interfoliaire complexe via ce type de distribution. Dans le cadre du 3W, nous considérons ainsi deux sets de deux gaussiennes pour pouvoir modéliser le profil de densité atomique, validé expérimentalement, extraits des simulations GCMC (Figure 8-3). De cette manière, il est possible de rendre compte des plans d'eau polarisés à proximité du feuillet, ainsi que du plan central d'eau proche d'un état quasi-liquide. Cette étude offre un appui sur des données expérimentales pour les prochaines modélisations ou simulations moléculaires de ces états (Figure 8-2).

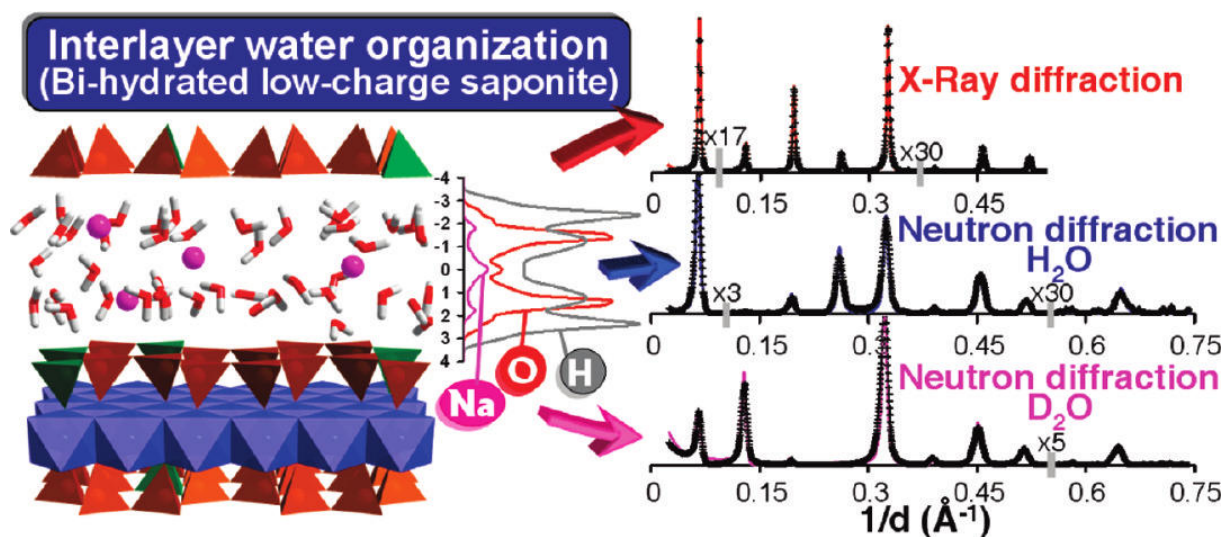


Figure 8-1 Croisement valide entre modélisation GCMC et modélisation DRX et Neutron par Ferrage et al (2011)

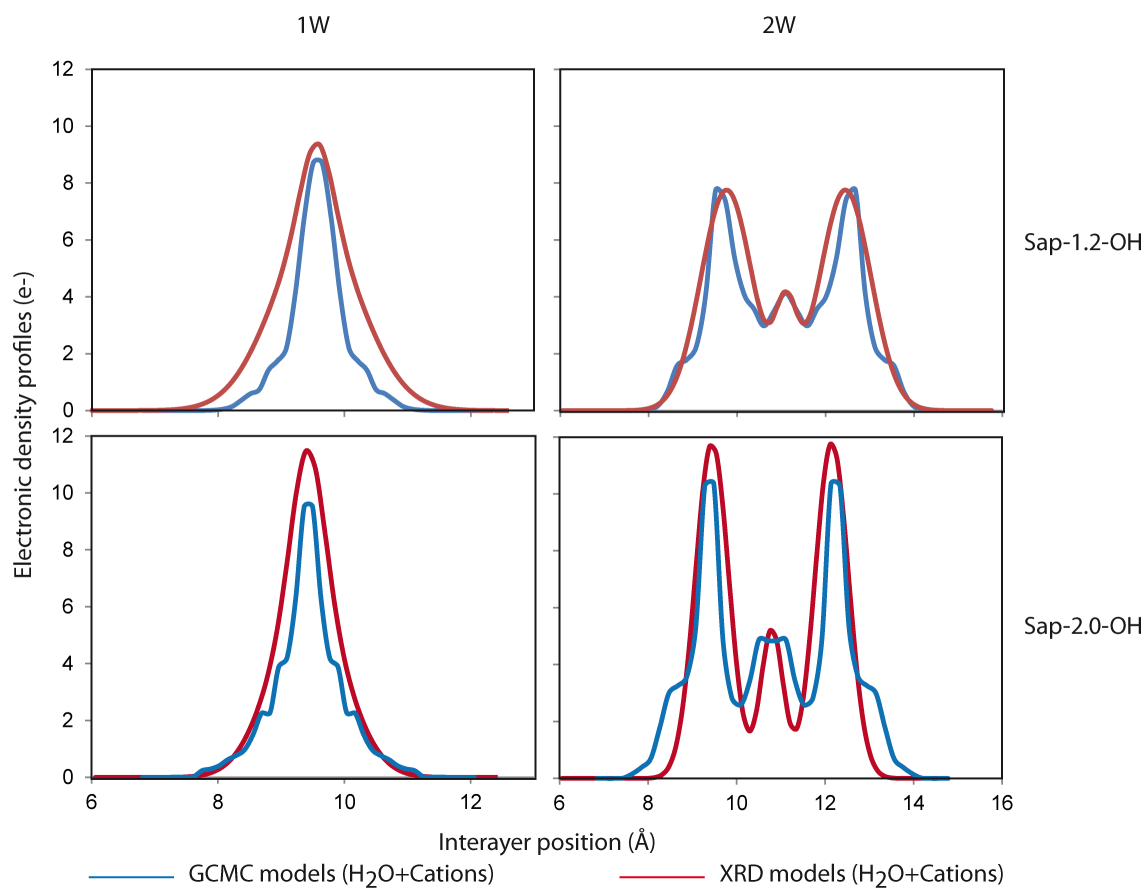


Figure 8-2 Comparaison entre les profils de densités électroniques extraits des simulations GCMC et DRX du chapitre 5.

Elle répond également, en partie, à la viabilité d'un état 4W décrit dans les toutes premières études concernant l'hydratation des smectites (Bradley et al. 1937), ouvrant ainsi la voie vers sa possible caractérisation. Le profil de densité atomique (Figure 8-3) est similaire à un profil d'eau contraint entre deux surfaces. On note ainsi un plan d'eau polarisé à la surface et une ondulation typique de l'eau libre à plus longue distance. C'est la distance de cohésion du plan d'eau libre qui va permettre ou non de voir apparaître des états d'hydratation supérieurs. Pour pouvoir considérer un état au-delà de 3W, il serait nécessaire de mieux contraindre le plan d'eau central pour éviter la délamination de l'édifice cristallin. L'équation pour un tel état semble donc extrêmement fine et dépend des paramètres cristalochimiques influençant le gonflement cristallin.

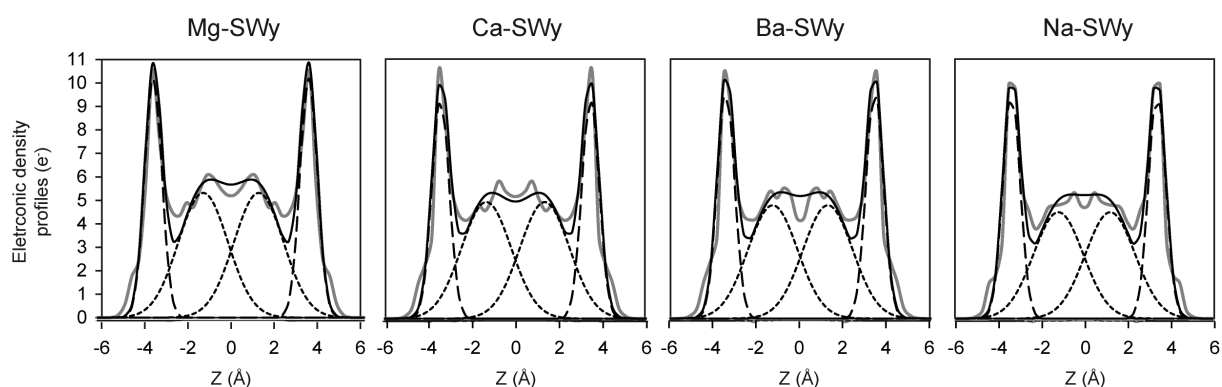


Figure 8-3 Comparaison entre profils extraits des simulations GCMC (gris) et des modélisations DRX (noir)

Ce sont ces mêmes paramètres que nous avons étudiés et quantifiés dans le reste de cette thèse. Nous avons vu l'importance de la compréhension de la structure et de la dynamique interfoliaire dans les problématiques sociétales et environnementales. Ainsi, la bonne compréhension des mécanismes élémentaires est primordiale pour prédire le comportement des matériaux et en particulier la dynamique de l'eau en fonction de la cristalochimie, qui reste un paramètre « ajustable ». Cela permet également de mieux contraindre la pertinence des analogues fluorés utilisés pour déterminer la dynamique de l'eau interfoliaire et donc in fine prédire le comportement des polluants dans les barrières ouvragées ou géologiques.

Au travers des chapitres dédiés à la compréhension de l'influence des substitutions anioniques, nous avons pu découpler l'influence du taux de substitution ainsi que de la répartition de la charge au sein des minéraux, ceci grâce à une palette

d'échantillons synthétiques uniques allant des charges très basses jusqu'à des charges proches des micas durs. Cet ensemble permet d'extraire un modèle global. La figure 8-4 contient également les échantillons d'hectorites fluorées de charges 1.0 et 1.4e par maille, décrites et modélisées en annexes. Pour simplifier ce modèle, nous considérerons les quantités de charges ainsi que leur localisation en termes d'interactions électrostatiques pour les états bihydratés. De cette manière, dans le cadre des échantillons hydroxylés, une localisation de charge octaédrique implique une interaction TOT-cations-TOT limitée, entraînant les distances basales les plus fortes observées au sein de cette thèse. En considérant une localisation tétraédrique, ces mêmes interactions sont accrues, limitant alors le gonflement cristallin. En plus du paramètre de localisation de la charge, nous pouvons également considérer le nombre de substitutions. Cette quantité va ainsi faire varier l'électronégativité des oxygènes de surface. L'augmentation du nombre de substitutions dans les smectites tétraédriques accentue le comportement d'hydratation initié par la localisation. L'espacement basal y est d'autant plus limité. Les quantités, ainsi que la position relative à la surface basale des couches d'eau, ne semblent néanmoins pas influencées par ce phénomène. C'est le rapport du nombre de cations à la quantité d'eau qui est mathématiquement diminué. Ici encore, c'est la densité d'oxygènes qui crée de fortes sous-saturations et donc la capacité des molécules d'eau à s'approcher de ces surfaces basales. Ceci conduit à des distributions de molécules d'eau qui sont beaucoup plus étroites (ne s'approchant pas du feuillet) même si la distance entre le feuillet et les maxima des distributions reste similaire et cohérente avec la formation de liaisons H fortes (2.7 Å). Pour les échantillons les plus chargés, les quantités de molécules d'eau par cation sont de l'ordre d'une sphère d'hydratation pour un cation sodique, impliquant la disparition de molécules « libres » ou « non liées » dans l'interfoliaire.

Il est indéniable que les échantillons présentant des groupements fluorés à la place des groupements hydroxyles sont clairement moins hydratés. De plus, le fluor exacerbe les mêmes tendances que la localisation et la quantité de charge. Il est donc vraisemblable que l'origine soit la même, à savoir l'électronégativité des O de surface, même si les paramètres d'interactions actuellement disponibles ne permettent pas d'accéder finement à cette information. Les tests effectués en simulation GCMC semblent cependant aller dans ce même sens. La modification de la polarisation du

feuillelet entraîne la modification de la charge des surfaces basales et, par conséquent, de l'hydratation. Cette hydrophobicité implique la chute des quantités d'eau par maille. Cette chute a plusieurs effets. On note que la diminution des molécules d'eau impacte directement les molécules « libres ». Les molécules d'eau restantes se cantonnent ainsi aux sphères d'hydratation des cations. De plus, le fait que les couches d'eau soient moins densément peuplées va avoir pour effet d'augmenter l'interaction électrostatique feuillelet-cations-feuillelet, le masquage de la charge par l'eau étant moins important, ces interactions sont exacerbées. Ainsi, pour une même charge, un échantillon de charge tétraédrique hydroxylé est comparable à un échantillon de charge octaédrique fluoré, tout en se rappelant que pour ce dernier, les quantités d'eau sont plus faibles. Les couches d'eau des échantillons fluorés sont plus resserrées et désertent les surfaces basales. A mesure que la charge augmente via les substitutions ou les localisations de charges, ces couches se resserrent vers le milieu de l'espace interfoliaire. La distance des couches d'eau au feuillelet restant stable, c'est de cette manière que se traduit la diminution des distances basales sur l'interfoliaire. La modélisation des diffractogrammes de rayons X permet de reproduire les structures interfoliaires qui ne le sont pas encore via la modélisation moléculaire. Ainsi, cette modélisation permet d'ouvrir de nouvelles perspectives pour la description de ces espèces. Dans le cadre des échantillons fluorés, l'une de ces perspectives, nous l'avons vu, peut être le développement de champs polarisables dans le cadre des simulations d'échantillons fluorés. Ces champs pourraient alors être validés grâce à des données expérimentales fournies via la DRX.

Au-delà d'une charge de 1.4e par maille, les échantillons entrent dans le domaine des vermiculites. A ce stade, nous pouvons considérer que l'ensemble du squelette d'eau est lié par sa première et/ou seconde sphère d'hydratation aux cations, pour les échantillons OH. Le changement de pente du rapport de molécules d'eau libres par rapport à la charge des échantillons témoigne de ce phénomène. Les échantillons fluorés voient cette dichotomie plus tôt, aux alentours d'une charge de 1.0e par maille, en lien avec les quantités d'eau plus faibles. La structuration de l'eau, plus importante, entraîne une modification de comportement des échantillons soumis à différentes humidités relatives. La transition 2W/1W ne se décale plus avec l'humidité relative et se retrouve bloquée à 45% HR. Cependant, il n'y a pas de rupture brutale dans le comportement d'hydratation pour de tels échantillons, ils semblent simplement tendre vers un

comportement similaire et maximum vis-à-vis de leurs propriétés cristallographiques. Aucune mise en ordre des espèces interfoliaires n'a été détectée grâce au panel d'échantillons testés. L'origine des différences de comportement ayant servi de base à l'établissement d'une différence entre smectites et vermiculites reste donc indéfinie. Il faut attendre les échantillons fluorés, de charge 1.0e à 3.0e à localisation tétraédrique, pour observer un changement de tendance. Dans un tel contexte, on aperçoit une migration des cations depuis le centre de l'interfoliaire vers les surfaces basales, pour contrebalancer l'importante charge. Les couches d'eau, quant à elles, se resserrent légèrement vers le milieu de l'interfoliaire où la densité électronique est plus favorable.

Une inconnue persiste : c'est l'évolution en fonction de la charge pour les échantillons hydroxylés de charges octaédriques. C'est sur ce point que les prochaines synthèses effectuées au laboratoire devront se porter, afin de compléter le modèle global évoqué Figure 8-4 et de préciser le rôle de la sous-saturation des O basaux dans l'hydratation de ces phyllosilicates. Néanmoins, nous pouvons estimer une tendance globalement similaire à celles des échantillons OH de charges tétraédriques, avec un décalage systématique des d_{001} vers des valeurs supérieures.

Même si certaines implications minéralogiques restent à déterminer, l'ensemble des outils appliqués dans cette thèse a permis d'aller plus loin dans la compréhension de l'origine des comportements contrastés observés expérimentalement, permettant ainsi de déterminer l'influence des différents paramètres cristallographiques sur l'hydratation des smectites. Cette étape est essentielle pour mieux contraindre le choix des espèces les mieux adaptées aux objectifs de sûreté des dispositifs de stockage et pour améliorer la prédiction de leur comportement.

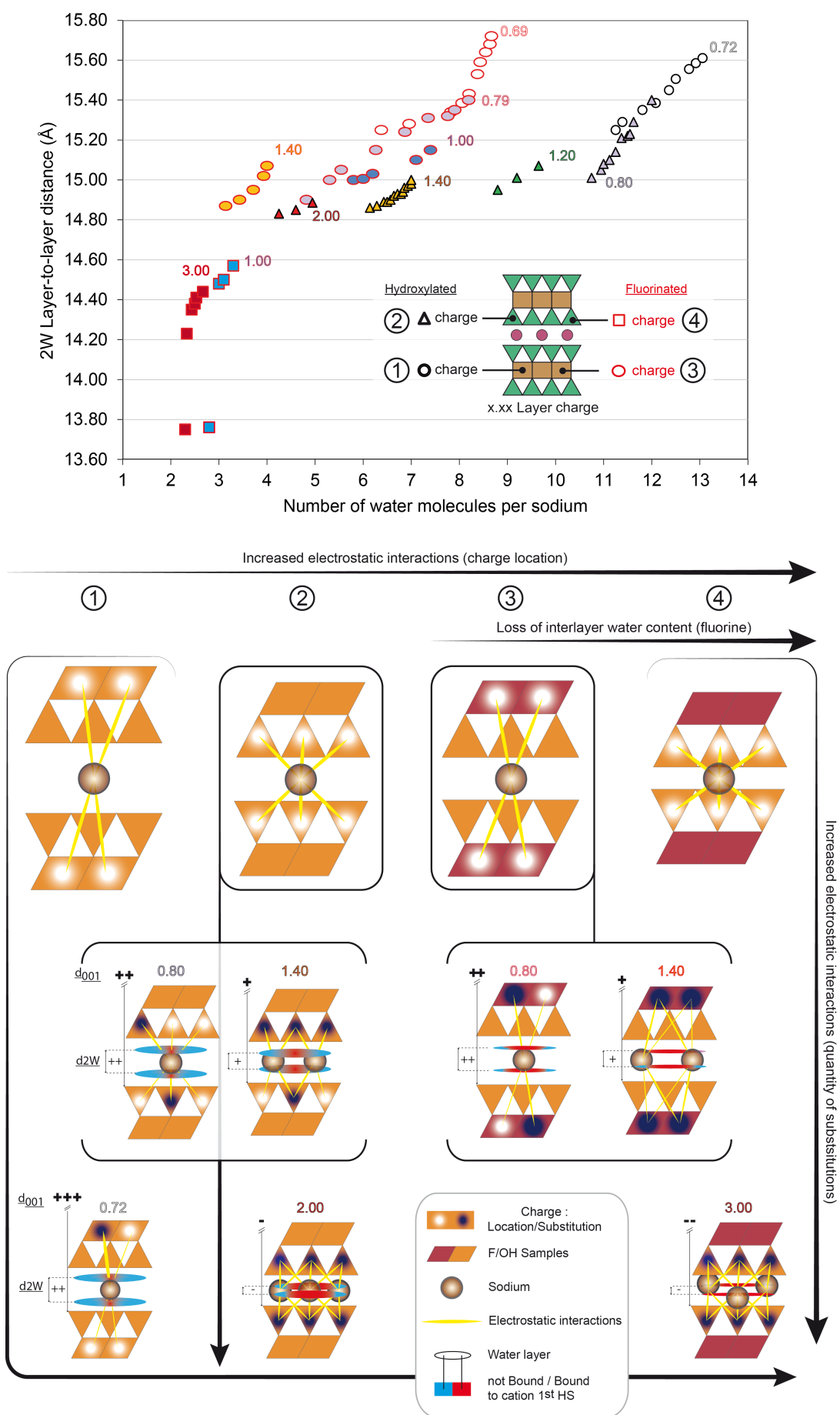


Figure 8-4 Schéma illustrant l'influence de différents paramètres cristallographiques des smectites et leur impact sur l'évolution de la structuration des espèces interfoliaires.

9 ANNEXES

9.1 Annexes du chapitre 5

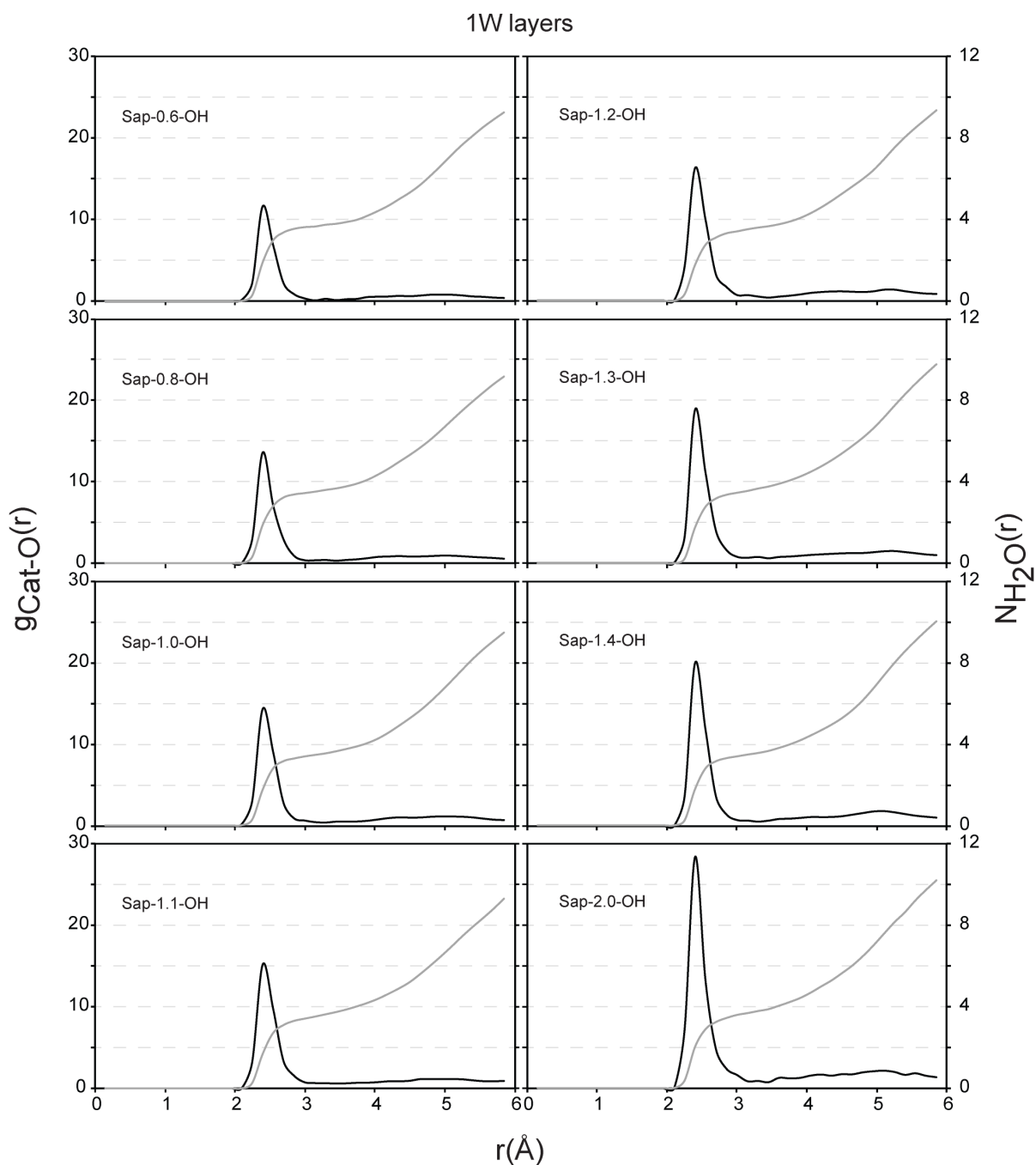


Figure 9-1 GCMC computed radial distribution function [$g_{\text{Na-O}}(r)$ – solid line] and associated number of H₂O molecules around interlayer Na⁺ cations [$N(r)$ –solid gray line] for 1W saponites of variable charge.

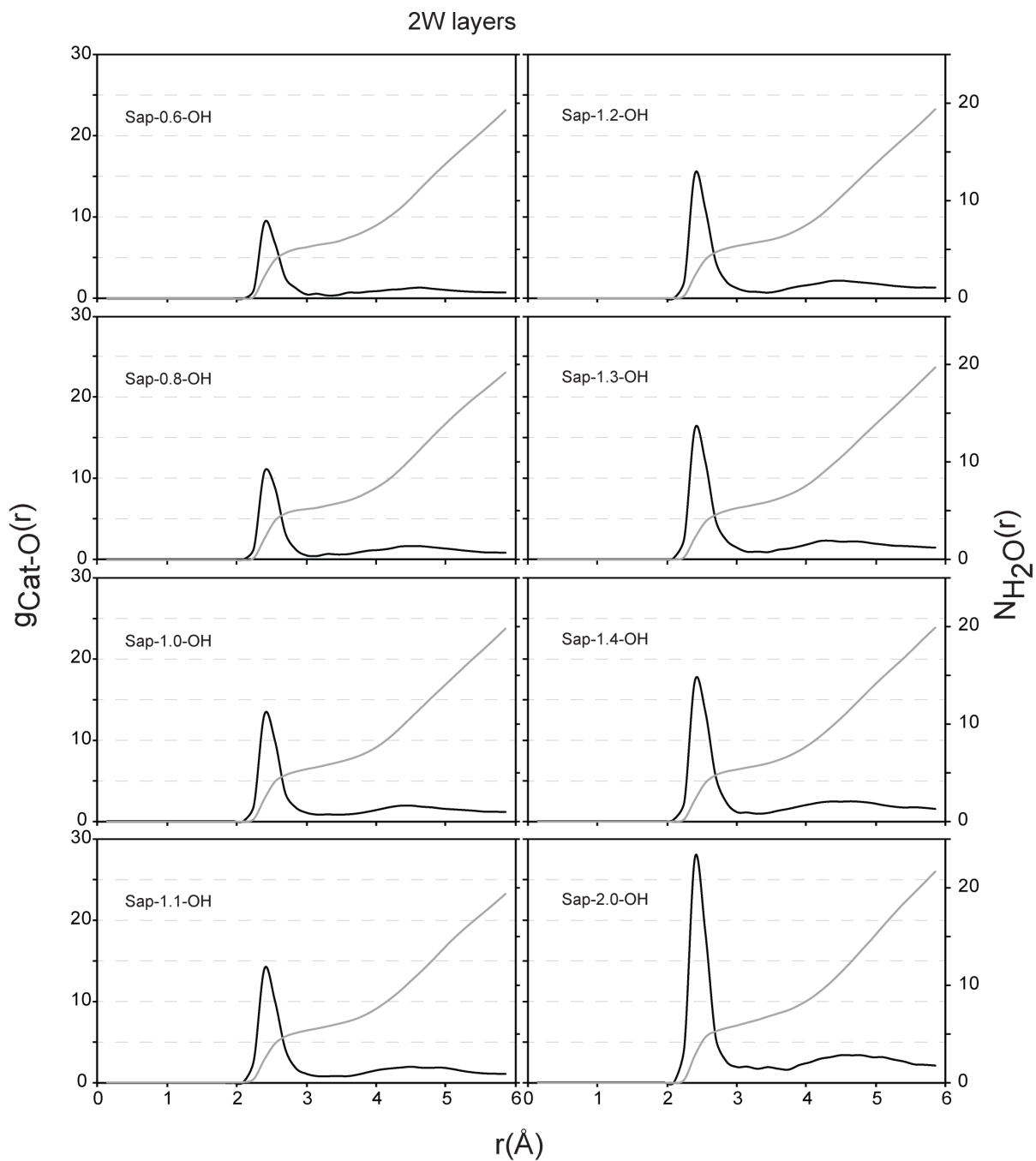


Figure 9-2 GCMC computed radial distribution function [$g_{\text{Na-O}}(r)$ – solid line] and associated number of H₂O molecules around interlayer Na⁺ cations [$N(r)$ –solid gray line] for 2W layers of variable charge.

9.2 Paramètres de simulation GCMC Hectorite fluorée

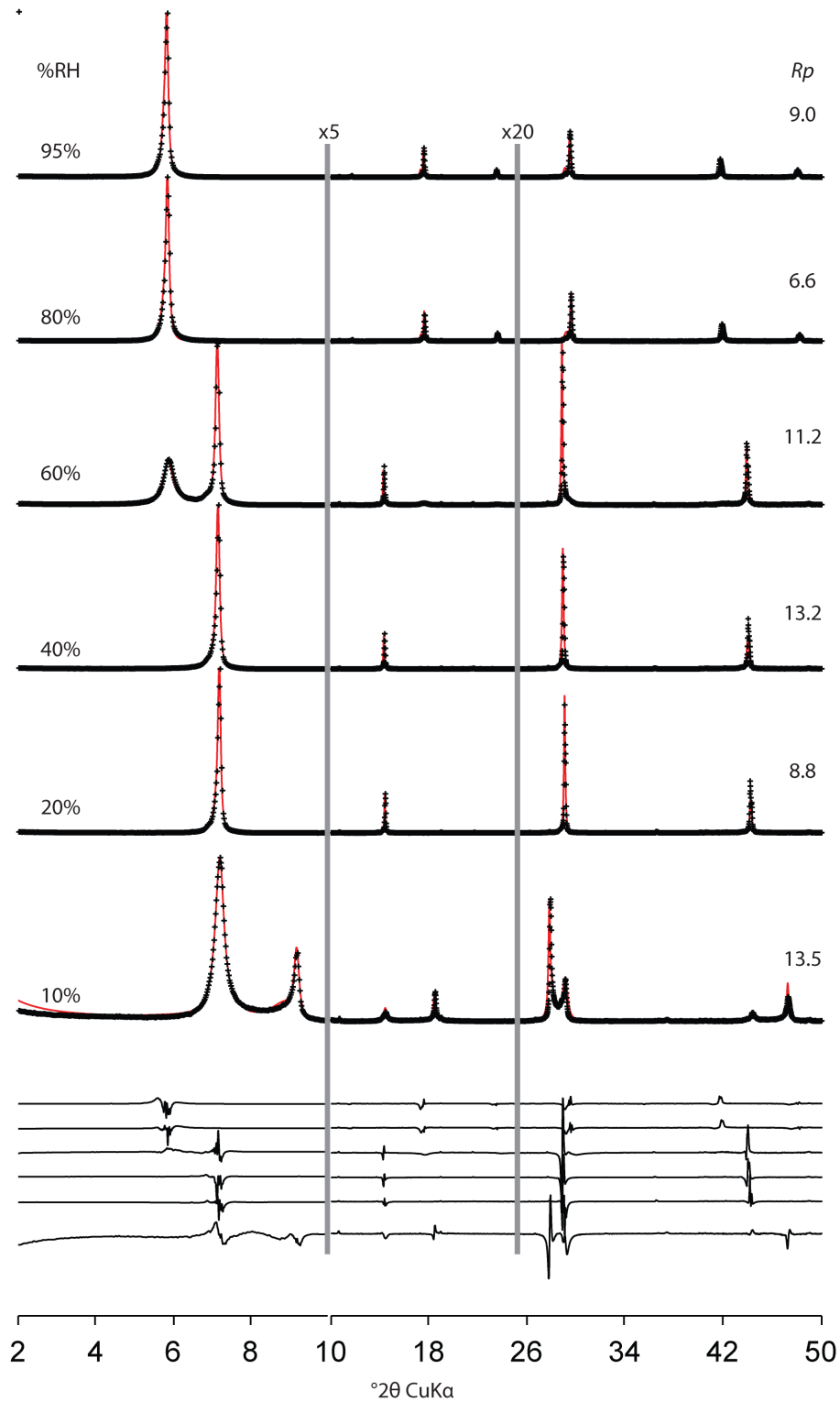
N° Simulation	QH2O maille	par ob	obos (Mg)	obos (Li)	mgo	f
1	3.9243	-1.0412	-0.8125	-0.9708	1.0500	-1.0000
2	4.0502	-1.0236	-0.8125	-1.0500	1.0500	-1.0000
3	4.0703	-1.0324	-0.8125	-1.0104	1.0500	-1.0000
4	4.1380	-1.0500	-0.8125	-0.9313	1.0500	-1.0000
5	4.0090	-1.0527	-1.0450	-1.0742	1.3600	-1.0000
6	4.0730	-1.0500	-1.0450	-1.0863	1.3600	-1.0000
7	4.1178	-1.0581	-1.0450	-1.0500	1.3600	-1.0000
8	4.2110	-1.0554	-1.0450	-1.0621	1.3600	-1.0000
9	4.0887	-1.1201	-0.9055	-1.0500	1.3600	-1.0000
10	4.1546	-1.1277	-0.9055	-1.0156	1.3600	-1.0000
11	4.2262	-1.1354	-0.9055	-0.9812	1.3600	-1.0000
12	4.3624	-1.1430	-0.9055	-0.9468	1.3600	-1.0000
13	3.8069	-1.0375	-0.8750	-1.0500	1.0500	-0.8750
14	3.8979	-1.0417	-0.8750	-1.0313	1.0500	-0.8750
15	4.0296	-1.0458	-0.8750	-1.0125	1.0500	-0.8750
16	4.0748	-1.0500	-0.8750	-0.9938	1.0500	-0.8750
17	3.9297	-1.0573	-1.1075	-1.1158	1.3600	-0.8750
18	4.0126	-1.0646	-1.1075	-1.0829	1.3600	-0.8750
19	4.0806	-1.0719	-1.1075	-1.0500	1.3600	-0.8750
20	4.3105	-1.0500	-1.1075	-1.1488	1.3600	-0.8750
21	4.1237	-1.1430	-0.9680	-1.0093	1.3600	-0.8750
22	4.2106	-1.1370	-0.9680	-1.0364	1.3600	-0.8750
23	4.2204	-1.1339	-0.9680	-1.0500	1.3600	-0.8750
24	4.3441	-1.1400	-0.9680	-1.0228	1.3600	-0.8750
25	3.9050	-1.0523	-0.9625	-1.0708	1.0500	-0.7000
26	3.9167	-1.0500	-0.9625	-1.0813	1.0500	-0.7000
27	4.1057	-1.0546	-0.9625	-1.0604	1.0500	-0.7000
28	4.2890	-1.0569	-0.9625	-1.0500	1.0500	-0.7000
29	4.1465	-1.0914	-1.1950	-1.0500	1.3600	-0.7000
30	4.1555	-1.0500	-1.1950	-1.2363	1.3600	-0.7000
31	4.2182	-1.0776	-1.1950	-1.1121	1.3600	-0.7000
32	4.3750	-1.0638	-1.1950	-1.1742	1.3600	-0.7000
33	4.1317	-1.1534	-1.0555	-1.0500	1.3600	-0.7000
34	4.4400	-1.1430	-1.0555	-1.0968	1.3600	-0.7000
35	4.4852	-1.1465	-1.0555	-1.0812	1.3600	-0.7000
36	4.4897	-1.1499	-1.0555	-1.0656	1.3600	-0.7000
37	4.1308	-1.0676	-1.0500	-1.0896	1.0500	-0.5250
38	4.1326	-1.0588	-1.0500	-1.1292	1.0500	-0.5250
39	4.1452	-1.0500	-1.0500	-1.1688	1.0500	-0.5250
40	4.3306	-1.0764	-1.0500	-1.0500	1.0500	-0.5250
41	4.0824	-1.0906	-1.2825	-1.1413	1.3600	-0.5250

42	4.0860	-1.1108	-1.2825	-1.0500	1.3600	-0.5250
43	4.2146	-1.0500	-1.2825	-1.3238	1.3600	-0.5250
44	4.2554	-1.0703	-1.2825	-1.2325	1.3600	-0.5250
45	4.2352	-1.1430	-1.1430	-1.1843	1.3600	-0.5250
46	4.3907	-1.1529	-1.1430	-1.1395	1.3600	-0.5250
47	4.4377	-1.1728	-1.1430	-1.0500	1.3600	-0.5250
48	4.5260	-1.1629	-1.1430	-1.0948	1.3600	-0.5250
49	4.3060	-1.0500	-1.0500	-1.1688	1.0500	-0.5250
50	4.3290	-1.0420	-1.0621	-1.1808	1.0500	-0.5250
51	4.3967	-1.0698	-1.0500	-1.0896	1.0500	-0.5250
52	4.4033	-1.0599	-1.0500	-1.1292	1.0500	-0.5250
53	4.4335	-1.0797	-1.0500	-1.0500	1.0500	-0.5250
54	4.2899	-1.0500	-1.2825	-1.3238	1.3600	-0.5250
55	4.6613	-1.1051	-1.2050	-1.2325	1.3600	-0.5250
56	4.7217	-1.1602	-1.1275	-1.1413	1.3600	-0.5250
57	4.7879	-1.1453	-1.1396	-1.1808	1.3600	-0.5250
58	5.0318	-1.2050	-1.0500	-1.0913	1.3600	-0.5250
59	5.3045	-1.2153	-1.0500	-1.0500	1.3600	-0.5250
60	4.0878	-1.0806	-1.1375	-1.1188	1.0500	-0.3500
61	4.1913	-1.0958	-1.1375	-1.0500	1.0500	-0.3500
62	4.2617	-1.0500	-1.1375	-1.2563	1.0500	-0.3500
63	4.3669	-1.0653	-1.1375	-1.1875	1.0500	-0.3500
64	4.1649	-1.0500	-1.3700	-1.4113	1.3600	-0.3500
65	4.2244	-1.0768	-1.3700	-1.2908	1.3600	-0.3500
66	4.3741	-1.1035	-1.3700	-1.1704	1.3600	-0.3500
67	4.4596	-1.1303	-1.3700	-1.0500	1.3600	-0.3500
68	4.2496	-1.1430	-1.2305	-1.2718	1.3600	-0.3500
69	4.3337	-1.1594	-1.2305	-1.1978	1.3600	-0.3500
70	4.4530	-1.1759	-1.2305	-1.1239	1.3600	-0.3500
71	4.4821	-1.1923	-1.2305	-1.0500	1.3600	-0.3500
72	4.0838	-1.0500	-1.2250	-1.3438	1.0500	-0.1750
73	4.1376	-1.0935	-1.2250	-1.1479	1.0500	-0.1750
74	4.2011	-1.0718	-1.2250	-1.2458	1.0500	-0.1750
75	4.3056	-1.1153	-1.2250	-1.0500	1.0500	-0.1750
76	4.0318	-1.0500	-1.4575	-1.4988	1.3600	-0.1750
77	4.1752	-1.0832	-1.4575	-1.3492	1.3600	-0.1750
78	4.2594	-1.1165	-1.4575	-1.1996	1.3600	-0.1750
79	4.5976	-1.1497	-1.4575	-1.0500	1.3600	-0.1750
80	4.4288	-1.1430	-1.3180	-1.3593	1.3600	-0.1750
81	4.5211	-1.1659	-1.3180	-1.2562	1.3600	-0.1750
82	4.6187	-1.1888	-1.3180	-1.1531	1.3600	-0.1750
83	4.8078	-1.2117	-1.3180	-1.0500	1.3600	-0.1750

Table 9-1 Paramètres de simulation utilisés pour les simulations d'hectorites fluorées.

9.3 Description et modélisation des échantillons d'hectorites fluorées de charges 1.0 et 1.4 par maille

9.3.1 Hect-1.0-F.



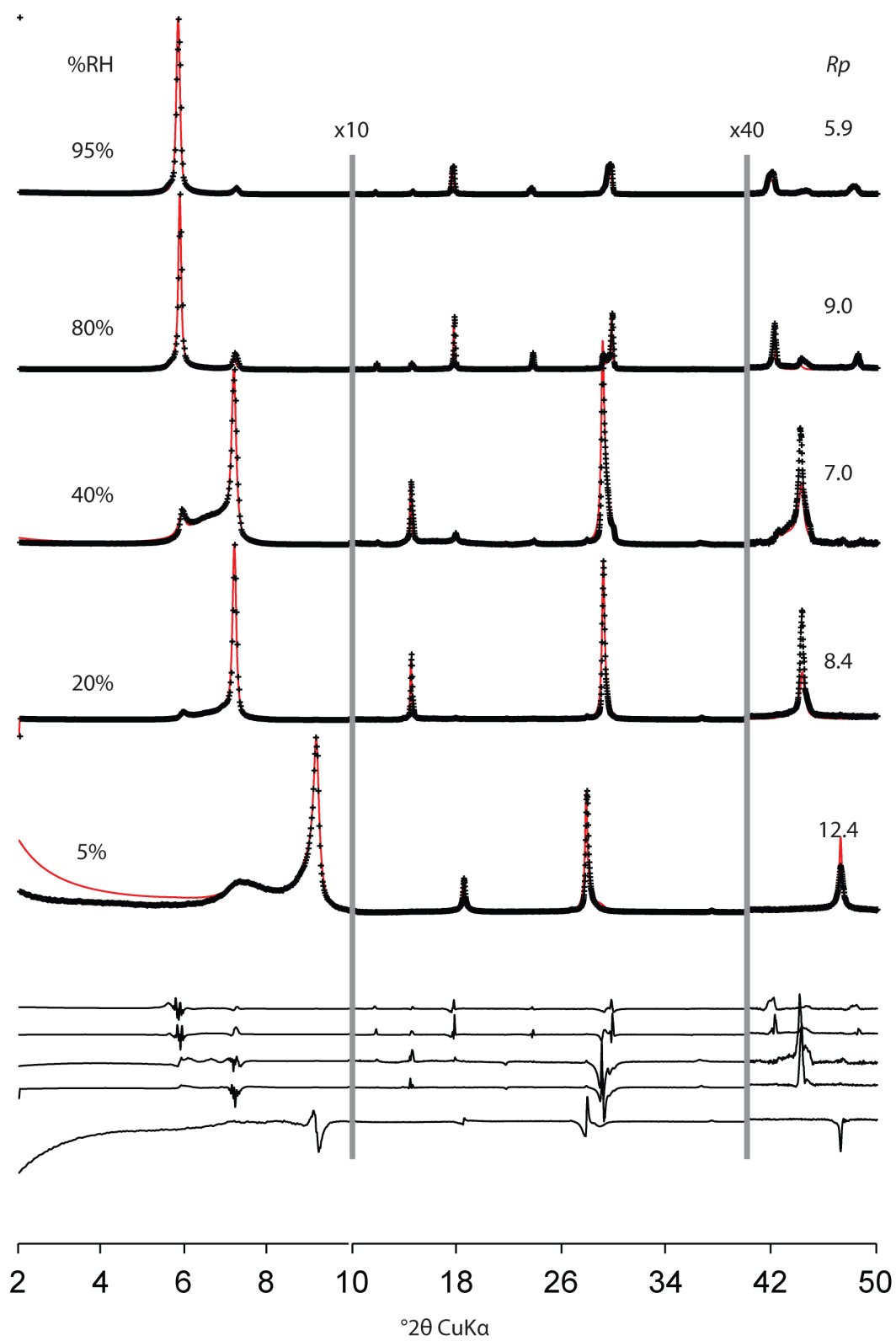
Humidité Relative %		10	20	40	60	80	95
Phase 1	CSD	15	20	20	20	15	20
	%W	0.09			0.04	0.30	0.28
	0W	0.25					
	1W	0.75			0.4		
	2W				0.6		
	2Wb	0.25				1	1
Phase 2	CSD	30	12	12	12	32	32
	%W	0.32			0.26	0.70	0.72
	0W	1					
	1W						
	2W				1	1	1
	2Wb	1					
Phase 3	CSD	15	55	40	35	25	25
	%W	0.30	0.64	0.81	0.60		
	0W						
	1W	1	1	1	1		
	2W						
	2Wb						
Phase 4	CSD	15	30	30	20	20	20
	%W	0.29	0.36	0.19	0.10		
	0W	0.85					
	1W	0.15	0.95	0.9	0.8		
	2W		0.05	0.1	0.2		
	2Wb						
Quantités d'eau des feuillets	Feuillets 1W	3	3.2	3.4	3.45	4	4
	Feuillets 2W	5.6	5.8	6	6.2	7.1	7.4
Agitation thermique	BWat1	10	20	25	25	15	15
	BWat2	21	21	10	15	15	23
	Bcat	5	5	5	5	5	5
Epaisseur des feuillets	0W	9.62	15.35	15.35	15.3	15.3	15.35
	1W	12.26	12.29	12.35	12.38		
	2W		15	15.005	15.03	15.1	15.15
	2Wb					15.3	15.35
Dwat	2W	1.4	1.4	1.25	1.3	1.35	1.4
SDA	σ^*	0.6	0.6	0.6	0.6	1	1
σz	0W	0.2	0.08	0.1	0.01	0.01	0.01
	1W	0.15	0.6	0.6	0.6	0.1	0.1
	2W	0.03	0.25	0.25	0.25	0.19	0.19

Les échantillons de fluorohectorites synthétisés à haute température montrent une excellente homogénéité de substitutions de charge doublée d'une cristallinité supérieure à celle des échantillons de synthèses hydrothermales. Néanmoins, il n'est pas rare de voir apparaître des hétérogénéités d'hydratation au sein de ces échantillons. Ces dernières traduisent la présence de plusieurs générations de cristaux qui coexistent au sein d'un même échantillon. C'est en partant de ce constat que s'effectue la modélisation du premier diffractogramme de l'échantillon d'Hectorite-F-05 à 95%RH. On note la présence de deux phases distinctes, toutes deux rationnelles : une phase à $15.35\text{\AA}$ représente environ 30% du total des feuillets présents tandis que l'autre phase bihydratée complète les 70% restants avec une distance basale de $15.15\text{\AA}$.

Cette configuration reste stable jusqu'au dessous de 80% d'humidité relative. Passé cette limite, on arrive alors au delà de la transition 2W/1W. L'échantillon est alors massivement passé à l'état monohydraté. Il subsiste néanmoins 26% de feuillets bihydratés, ces derniers sont hérités de la phase bihydratée majoritaire à 95%. Leur distance basale est réduite à $15.03\text{\AA}$. Les feuillets monohydratés purs quant à eux comblent 59% de l'intensité diffractée, avec une $d_{001}=12.38\text{\AA}$. Finalement une dernière phase permet de prendre en compte le léger épaulement présent dans la partie bas angle de la raie 001 1W. On note ainsi une phase interstratifiée 1W/2W en proportion 80%/20% respectivement. Ici encore, l'échantillon montre un comportement extrêmement homogène et les hétérogénéités d'hydratation sont quasi négligeables. La diminution de l'humidité relative jusqu'à 40% amène l'échantillon dans un état quasi-purement monohydraté. Les derniers feuillets bihydratés persistants ont complètement transité vers cet état. On relève deux phases présentes : une phase purement monohydratée, représentant 80% de l'échantillon avec une $d_{001}=12.35\text{\AA}$ et une phase interstratifiée 1W/2W qui persiste dans des proportions 90%/10% respectivement. Bien que précédemment deux types de feuillets bihydratés étaient tout à fait notables et nécessaires à la bonne prise en compte du fit, on ne repère ici qu'un seul du type de feuillet monohydraté. Il est possible que la différence de distance basale entre les deux générations de cristallites soit négligeable en état monohydraté. A l'inverse l'augmentation nécessaire de la distance basale en état bihydraté exacerbe cette spécificité, la rendant visible à la diffraction. A 20% d'humidité relative, on observe un début d'évasement du pied de la raie 001. Les proportions des phases présentes à 40%RH sont alors modifiées. L'édifice interstratifié devient plus important avec près de

40% du total de l'échantillon. La distance basale des feuillets bihydratés est alors minimum à 15.00Å. Mécaniquement, la proportion de la phase purement monohydratée ainsi que sa d_{001} baisse à 60% et 12.29Å, respectivement. Passer sous la barre des 20%RH entraîne l'apparition de la phase déshydratée. Ainsi, à 10%RH, on note la présence d'environ 60% de feuillets 0W de distance basale 9.62Å, répartis dans trois phases (deux interstratifiées et une pure). La phase purement déshydratée compte pour 32% de la totalité de l'échantillon dans cet état. Pour supporter les épaulements des raies 001 mono et déshydratées, induits par la transition 1W/0W, on considère deux phases 1W/0W : l'une à 75%/25% et l'autre à 15%/85%, ces phases représentant respectivement 9% et 29% de l'échantillon. Finalement, la phase purement monohydratée persiste à hauteur de 30%. Là encore, la transition se fait de manière très peu hétérogène. De la même façon, dans les phases interstratifiées, on trouve systématiquement une phase majoritaire représentant plus de 70% d'un état, ce qui limite grandement les disparités au sein de cet échantillon.

9.3.2 Hect-1.4F.



Humidité Relative %		5	20	40	80	95
Phase 1	CSD	10	30	20	45	40
	%W	0.46	0.01	0.04	0.61	0.34
	0W	0.95				
	1W	0.05	0.03	0.03		
	2W		0.97	0.97	1	1
Phase 2	CSD	0.05	0.25	0.25	0.25	0.25
	%W	0.42	0.09	0.21	0.16	0.50
	0W	1			1	1
	1W		0.55	0.5		
	2W		0.45	0.5		
Phase 3	CSD	10	40	30	30	25
	%W	0.03	0.78	0.52	0.17	0.09
	0W	0.1				
	1W	0.9	1	1	1	1
	2W					
Phase 4	CSD	10	35	20	20	20
	%W	0.10	0.11	0.23	0.06	0.07
	0W	0.4				
	1W	0.6	0.8	0.8	0.3	0.3
	2W		0.2	0.2	0.7	0.7
Quantités d'eau des feuillets	Feuillets 1W	3.5	3.8	4	4.05	3
	Feuillets 2W	4.4	4.8	5.2	5.5	5.6
Agitation thermique	BWat1	10	25	25	15	15
	BWat2	20	20	20	15	8
	Bcat	5	5	5	5	5
Epaisseur des feuillets	0W	9.625				
	1W	12.25	12.27	12.29	12.3	
	2W		14.9	14.95	15.02	15.07
Dwat	2W	1.4	1.4	1.45	1.48	1.5
SDA	σ^*	3	3	3	3	3
	0W	0.15	0.17	0.17	0.15	0.21
	1W	0.05	0.25	0.25	0.25	0.25
σ_Z	2W	0.15	0.1	0.12	0.12	0.19

Cet échantillon présente également deux types de feuillets bihydratés. Ainsi, à 95% RH on note 34% de feuillets à 15.07Å et 50% à 15.16Å. Les 14% restants prennent en compte des feuillets monohydratés ($d_{001}=12.26\text{\AA}$) persistants, même dans de telles conditions d'humidité relative. Le fait de diminuer l'humidité relative va entraîner une modification des caractéristiques des feuillets bihydratés. Ainsi, on observe une augmentation des feuillets de 15.07Å de 50 à 61% au détriment de l'autre phase bihydratée qui chute à 15%. Les feuillets monohydratés comptabilisent 17% de la totalité de l'intensité diffractée. En même temps, une phase interstratifiée 1W/2W en proportion 30/70% respectivement boucle les 6% finaux pour cette humidité relative. Elle permet de prendre en compte l'asymétrie présente sur la partie grand angle de la raie 001. Le fait de diminuer l'humidité relative va logiquement induire la transition 2W vers 1W. Ainsi, à 40%RH la transition est déjà largement entamée. On note un reliquat de feuillets purement bihydratés représentant 4% de l'échantillon. La majorité des feuillets bihydratés se retrouve interstratifiée au sein de deux phases représentant chacune 20% de l'échantillon. Ces deux phases sont interstratifiées 1W/2W en proportion 80/20 et 50/50. Finalement, on remarque une hétérogénéité d'hydratation plus prononcée dans cet échantillon que pour les précédents provenant des synthèses haute température. La phase majoritaire est ici la phase purement monohydratée, qui représente 52% des feuillets dans l'échantillon. En continuant de baisser l'humidité relative du système jusqu'à 20%, on garde une répartition similaire de nos phases. Les proportions relatives des feuillets dans ces phases sont cependant largement influencées par l'apparition des feuillets monohydratés. La phase purement monohydratée représente 78% de l'échantillon, alors que les trois autres phases restantes sont toutes interstratifiées. Ces dernières permettent de prendre en compte la « queue » de diffraction qui s'étend depuis ses bas angles de la raie 001 1W, jusqu'au résidu de feuillets bihydratés. Ces dernières sont toutes systématiquement interstratifiées 1W/2W, en proportion 3/97% hérité de l'état bihydraté, 55/45% et 80/20% qui participe à la transition 1W/2W, représentant respectivement 1, 9 et 11% de l'échantillon. Finalement, à très faible humidité relative, 5% de l'échantillon se déshydrate. On observe une phase purement 0W représentant 40% de l'échantillon avec une $d_{001}=9.625\text{\AA}$. Le reste de l'échantillon se compose, à ce stade, d'édifice hétérogène issu de l'état monohydraté. On comptabilise trois phases interstratifiées 1W/0W en proportion 5/95%, 60/40% et 60/10%.

10 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

A

- Aqvist, J. (1990) Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 8021-8024.
- Adams, D.J. (1974) Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Molecular Physics*, 28, 1241-1252.
- . (1975) Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 29, 307-311.
- Allen, M.P. and Tildesley, D.J. (1994) *Computer Simulation of Liquids*, 412 p. Oxford University Press.
- Allen, T.W., Bliznyuk, A., Rendell, A.P., Kuyucak, S., and Chung, S.H. (2000) The potassium channel: Structure, selectivity and diffusion. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 8191-8204.
- Andra. (2001a) *Referentiel Materiaux Tome 1 : Contexte et Object*. C.RP.AMAT.01.060.
- . (2001b) *Referentiel Materiaux Tome 2 : Les Materiaux Argileux*. C.RP.AMAT.01.060.
- Aplin, A.C., Matenaar, I.F., McCarty, D.K., and van Der Pluijm, B.A. (2006) Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. *Clays and Clay Minerals*, 54, 500-514.
- Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., and Wersin, P. (2010) Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1201-1219.

B

- Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 27, 199-222.
- Barnett, R.N. and Landman, U. (1993) Hydration of sodium in water clusters. *Physical Review Letters*, 70, 1775-1778.
- Barrer, R.M., Tinker, P.B., and Fowden, L. (1984) *Clay minerals : their structure, behaviour and use*. Royal Society, London.
- Ben Brahim, J., Besson, G., and Tchoubar, C. (1984) Etude des profils des bandes de diffraction X d'une beidellite-Na hydratée à deux couches d'eau. Détermination du mode d'empilement des feuillets et des sites occupés par l'eau. *Journal of Applied Crystallography*, 17, 179-188.
- Berend, I., Cases, J.-M., Francois, M., Uriot, J.-P., Michot, L., Masion, A., and Thomas, F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺-exchanged Forms. *Clays and Clay Minerals*, 43, 324-336.
- Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., Van Gunsteren, W.F., and Hermans, J. (1981) Interaction models for water in relation to protein hydration. *Intermolecular forces*, 11, 331-342.
- Bergaya, F. (2013) *Handbook of Clay Science, Part A : Fundamentals*.
- Bihannic, I., Delville, A., Demé, B., Plazanet, M., Villiéras, F., and Michot, L.J. (2009) Clay Swelling: New Insights from Neutron-Based Techniques. In L. Liang, R. Rinaldi, and H.

- Schober, Eds., Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences, p. 521-546. Springer US, Boston, MA.
- Bittelli, M., Valentino, R., Salvatorelli, F., and Rossi Pisa, P. (2012) Monitoring soil-water and displacement conditions leading to landslide occurrence in partially saturated clays. *Geomorphology*, 173–174, 161-173.
- Boek, E.S., Coveney, P.V., and Skipper, N.T. (1995a) Molecular Modeling of Clay Hydration: A Study of Hysteresis Loops in the Swelling Curves of Sodium Montmorillonites. *Langmuir*, 11, 4629-4631.
- . (1995b) Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the Role of Potassium as a Clay Swelling Inhibitor. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 12608-12617.
- Boero, M., Terakura, K., and Tateno, M. (2002) Catalytic Role of Metal Ion in the Selection of Competing Reaction Paths: A First Principles Molecular Dynamics Study of the Enzymatic Reaction in Ribozyme. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 8949-8957.
- Boullier, A.-M., Yeh, E.-C., Boutareaud, S., Song, S.-R., and Tsai, C.-H. (2009b) Microscale anatomy of the 1999 Chi-Chi earthquake fault zone. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10, 25-PP.
- Bouma, J., Jongerius, A., Boersma, O., Jager, A., and Schoonderbeek, D. (1977) Function of Different Types of Macropores During Saturated Flow Through 4 Swelling Soil Horizons. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 945-950.
- Bourg, I.C., Sposito, G., and Bourg, A.C.M. (2006) Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 54(3), 363-374.
- Boutareaud, S., Calugaru, D.-G., Han, R., Fabbri, O., Mizoguchi, K., Tsutsumi, A., and Shimamoto, T. (2008) Clay-clast aggregates: A new textural evidence for seismic fault sliding? *Geophysical Research Letters*, 35, 5-PP.
- Bradley, W.F., Grim, R.E., and Clark, G.L. (1937) A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Zeitschrift für Kristallographie*, 97, 216-222.
- Bradley, W.F. (1940) Structure of attapulgite. *American Mineralogist*, 25, 405-410.
- Breu, J., Seidl, W., Stoll, A.J., Lange, K.G., and Probst, T.U. (2001) Charge homogeneity in synthetic fluorohectorite. *Chemistry of Materials*, 13, 4213-4220.
- Breu, J., Seidl, W., and Senker, J. (2004) Synthesis of three dimensionally ordered intercalation compounds of hectorite. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630, 80-90.
- Brindley and Pedro. (1972) Report of the AIPEA Nomenclature committee. *AIPEA Newsletter*, 8-13.
- Brindley, G. and Mering, J. (1951) Diffractions des rayons X par les structures en couches desordonnées. I. *Acta Crystallographica*, 4, 441-447.
- Brindley, G.W., MacEwan, D.M.C., Caillere, S., Correns, C.W., Favajee, J.C.L., and Grim, R.E. (1951) The nomenclature of clay minerals. *Clay Minerals ,Bull.*, 194-195.
- Brindley, G.W. and Pedro, G. (1976) Meeting of the Nomenclature Committee of AIPEA. In *A. Newsletter*, Ed, 12, p. 5-6. AIPEA Newsletter, Mexico City.
- Brown, G.E. and Sturchio, N.C. (2002) An Overview of Synchrotron Radiation Applications to Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49, 1-115.
- Burst, J.F. (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *AAPG bulletin-american association of petroleum geologists*, 53, 73-93.

C

- Carrillo-Tripp, M., Saint-Martin, H., and Ortega-Blake, I. (2003) A comparative study of the hydration of Na⁺ and K⁺ with refined polarizable model potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 118, 7062-7073.

- Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., and Poirier, J.E. (1992) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir*, 8, 2730-2739.
- Cases, J.M., Berend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., and Thomas, F. (1997) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. *Clays and clay minerals*, 45, 8-22.
- Chang, F.-R.C., Skipper, N.T., and Sposito, G. (1995) Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates. *Langmuir*, 11, 2734-2741.
- . (1997) Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Interfacial Structure in Lithium-Montmorillonite Hydrates. *Langmuir*, 13, 2074-2082.
- Chiou, C.T. and Rutherford, D.W. (1997) Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays. *Clays and Clay Minerals*, 45, 867-880.
- Christidis, G. and Eberl, D. (2003) Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays and Clay Minerals*, 51, 644-655.
- Cuadros, J. (1997) Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *American Journal of Science*, 297, 829-841.
- Cygan, R.T., Liang, J.-J., and Kalinichev, A.G. (2004) Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 108, 1255-1266.
- Cygan, R.T., Greathouse, J.A., Heinz, H., and Kalinichev, A.G. (2009) Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2470-2481.

D

- Dazas, B., Lanson, B., Breu, J., Robert, J.-L., Pelletier, M., and Ferrage, E. (2013) Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 233-247.
- Dazas, B., Ferrage, E., Delville, A., and Lanson, B. (2014) Interlayer structure model of tri-hydrated low-charge smectite by X-ray diffraction and Monte Carlo modeling in the Grand Canonical ensemble. *American Mineralogist*, 99, 1724-1735.
- De La Calle, C. and Suquet, H. (1988) Vermiculite. In S.W. Bailey, Ed., *Hydrous phyllosilicates: (exclusive of micas)*, 19, p. 455-496. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.
- Delville, A. (1991) Modeling the clay-water interface. *Langmuir*, 7, 547-555.
- Delville, A. (1992) Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, 8, 1796-1805.
- Delville, A. (1995) Monte Carlo Simulations of Surface Hydration: An Application to Clay Wetting. *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 2033-2037.
- Dohrmann, R. (2006a) Cation exchange capacity methodology II: A modified silver–thiourea method. *Applied clay science*, 34, 38-46.
- Dohrmann, R. (2006b) Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. *Applied Clay Science*, 34, 31-37.
- Dominijanni, A. and Manassero, M. (2012) Modelling the swelling and osmotic properties of clay soils. Part I: The phenomenological approach. *International Journal of Engineering Science*, 51, 32-50.
- Douglas, M., MacEwan, D., and Wilson, M. (1980) Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In B. GW, and B. G, Eds., *Crystal structures of clay minerals and their identification.*, 5, p. 197-248.
- Dran, J.-C., Salomon, J., Calligaro, T., and Walter, P. (2004) Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219–220, 7-15.
- Drits, V.A. and Sakharov, B.A. (1976) X-Ray structural analysis of mixed-layer minerals, 256 p, Nauka, Moscow.

Drits, V.A. and Tchoubar, C. (1990) X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

E

Eisenhour, D.D. and Brown, R.K. (2009) Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5, 83-88.

F

Fenter, P. and Sturchio, N.C. (2004) Mineral–water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering. *Progress in Surface Science*, 77, 171-258.

Fernández, A.M., and Rivas, P. (2005) Analysis and distribution of waters in the compacted FEBEX bentonite: pore water chemistry and adsorbed water properties. In E.E. Alonso, and A. Ledesma, Eds. *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers*, p. 257-275.

Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plançon, A., Sakharov, B.A., and Drits, V.A. (2005a) New Insights on the Distribution of Interlayer Water in Bi-Hydrated Smectite from X-ray Diffraction Profile Modeling of 00l Reflections. *Chemistry of Materials*, 17, 3499-3512.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., and Drits, V.A. (2005b) Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90, 1358-1374.

Ferrage, E., Kirk, C.A., Cressey, G., and Cuadros, J. (2007a) Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part 2. Mechanisms and kinetics. *American Mineralogist*, 92, 1007-1017.

-. (2007b) Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part I: Structure evolution. *American Mineralogist*, 92, 994-1006.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., and Drits, V.A. (2007c) Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location RID A-4207-2009. *American Mineralogist*, 92, 1731-1743.

Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., and Robert, J.-L. (2010) Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 4515-4526.

Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jimenez-Ruiz, M., and Cuello, G.J. (2011) Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 1867-1881.

Fu, M.H., Zhang, Z.Z., and Low, P.F. (1990) Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water; hysteresis. *Clays and Clay Minerals*, 38, 485-492.

G

Gates, W.P., Bouazza, A., and Churchman, G.J. (2009) Bentonite Clay Keeps Pollutants at Bay. *Elements*, 5, 105-110.

Glaeser, R. and Méring, J. (1954) Isothermes D'Hydratation Des Montmorillonites Bi-Ionigues (Na, Ca). *Clay Minerals*, 2, 188-193.

Glaeser, R. and Mering, J. (1968) Homogeneous hydration domains of the smectites. *CR Hebd Séances Acad Sci*, 267, 436-466.

Glaus, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M.H., Jakob, A., Van Loon, L.R., and Yaroshchuk, A. (2007) Diffusion of ²²Na and ⁸⁵Sr in montmorillonite : Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environmental science & technology*, 41, 478-485.

- Greathouse, J. and Sposito, G. (1998) Monte Carlo and Molecular Dynamics Studies of Interlayer Structure in $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Smectites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 2406-2414.
- Greathouse, J.A., Refson, K., and Sposito, G. (2000) Molecular Dynamics Simulation of Water Mobility in Magnesium-Smectite Hydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 11459-11464.
- Grim, R.E. and Güven, N. (1978) *Bentonites — geology, mineralogy, properties and uses*, 254 p. Elsevier, New York.
- Guggenheim, S. and Martin, R.T. (1995) Definition of clay and clay mineral; joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43, 255-256.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., and Stanjek, H. (2006) Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, 41, 863-877.
- Guinier, A. (1964) *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod.

H

- Hamilton, D.L. and Henderson, C.M.B. (1968) The Preparation of Silicate Compositions by a Gelling Method. *Mineralogical Magazine*, 36, 832-838.
- Hartzell, C.J., Cygan, R.T., and Nagy, K.L. (1998) Molecular Modeling of the Tributyl Phosphate Complex of Europium Nitrate in the Clay Hectorite. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 6722-6729.
- Hendricks, S. and Teller, E. (1942) X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices. *The Journal of Chemical Physics*, 10.
- Hendricks, S.B. and Fry, W.H. (1930) The results of X-Ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Science*, 29, 457-480.
- Hendricks, S.B. and Jefferson, M.E. (1938) Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. *American mineralogist*, 23, 863-875.
- Hendricks, S.B. and Merrill, E.J. (1938) Crystal structure of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites. 23, 851-862.
- Hendricks, S.B., Nelson, R.A., and Alexander, L.T. (1940) Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations¹. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1457-1464.
- Heyes, D.M. (1994) Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Physical Review B*, 49, 755-764.
- Hofmann, U., Endell, K., and Wilm, D. (1933) Kristallstruktur und quellung von montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 86, 340-348.
- Holmboe, M., Wold, S., and Jonsson, M. (2012) Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 128, 19-32.
- Howard, S.A. and Preston, K.D. (1989) Profile fitting of powder diffraction patterns, *Reviews in mineralogy 20: Modern powder diffraction*, 20, p. 217-275. Bish DL, Post JE, editors, Washington DC.
- Hubert, F. (2008) *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré : implications minéralogique et pédologique* thesis.
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., and Ferrage, E. (2012) Unraveling complex $<2 \mu\text{m}$ clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. *American Mineralogist*, 97, 384-398.

I

- Icke, V. and van de Weygaert, R. (1987) Fragmenting the universe. *Astronomy and Astrophysics*, 184, 16-32.

- Ijdo, W.L., Lee, T., and Pinnavaia, T.J. (1996) Regularly interstratified layered silicate heterostructures: Precursors to pillared rectorite-like intercalates. *Advanced Materials*, 8, 79-83.
- Ijdo, W.L. and Pinnavaia, T.J. (1998) Staging of Organic and Inorganic Gallery Cations in Layered Silicate Heterostructures. *Journal of Solid State Chemistry*, 139, 281-289.
- . (1999) Solid Solution Formation in Amphiphilic Organic–Inorganic Clay Heterostructures. *Chemistry of Materials*, 11, 3227-3231.
- Ikedo, T., Boero, M., and Terakura, K. (2007) Hydration properties of magnesium and calcium ions from constrained first principles molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 127.

J

- Jagodzynski, H. (1949) Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. *Acta Crystallographica*, 2, 201-207.
- Jalilehvand, F., Spångberg, D., Lindqvist-Reis, P., Hermansson, K., Persson, I., and Sandström, M. (2001) Hydration of the Calcium Ion. An EXAFS, Large-Angle X-ray Scattering, and Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 431-441.
- Jiménez-Ruiz, M., Ferrage, E., Delville, A., and Michot, L.J. (2012) Anisotropy on the Collective Dynamics of Water Confined in Swelling Clay Minerals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 2379-2387.

K

- Kaduk, J.A. (1994) Modern powder diffraction. Reviews in mineralogy, Vol. 20 edited by D. L. Bish and J. E. Post. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 50.
- Kakinoki, J. and Komura, Y. (1952) Intensity of X-ray diffraction by an one-dimensionally disordered crystal (1) general derivation in cases of the "reichweite" $S=0$ and 1. *Journal of the Physical Society of Japan*, 7, 30-35.
- Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J., and Oort, E.v. (1996) The Swelling of Clays: Molecular Simulations of the Hydration of Montmorillonite. *Science*, 271, 1102-1104.
- Kaufhold, S. (2006) Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. *Applied clay science*, 34, 14-21.
- Kawamura, K., Ichikawa, Y., Nakano, M., Kitayama, K., and Kawamura, H. (1999) Swelling properties of smectite up to 90°C: In situ X-ray diffraction experiments and molecular dynamic simulations. *Engineering Geology*, 54, 75-79.
- Komarneni, S., Ravella, R., and Park, M. (2005) Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 4241.
- Koneshan, S., Rasaiah, J.C., Lynden-Bell, R.M., and Lee, S.H. (1998) Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(21), 4193-4204.

L

- Lagaly, G. and Weiss, A. (1969) Determination of the layer charge in mica type layer silicates. In L. Heller, Ed., *International Clay Conference*, 1, p. 61-80. Israel University Press, Jerusalem, Tokyo, Japan.
- Lagaly, G. (1994) Layer charge determination by alkylammonium ions. In A.R. Mermut, Ed., *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals*, 6, p. 1-46. Clay Minerals Society, Aurora, Co.
- Laird, D.A. (1994) Evaluation of structural formulae and alkylammonium methods of determining layer charge. In A.R. Mermut, Ed., *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals*, 6, p. 79-104. Clay Minerals Society, Chantilly, Va.

- Laird, D.A. (1999) Layer charge influences on the hydration of expandable 2: 1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 47, 630-636.
- Leach, A.R. (2001) *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson Education.
- Lee, S.S., Nagy, K.L., and Fenter, P. (2007) Distribution of barium and fulvic acid at the mica-solution interface using in-situ X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5763-5781.

M

- MacEwan, D. (1958) Fourier transform methods for studying x-ray scattering from lamellar systems. *Kolloid-Zeitschrift*, 156, 61-67.
- Mahler, J. and Persson, I. (2012) A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 51, 425-438.
- Malikova, N., Cadène, A., Marry, V., Dubois, E., Turq, P., Zanotti, J.M., and Longeville, S. (2005) Diffusion of water in clays – microscopic simulation and neutron scattering. *Chemical Physics*, 317, 226-235.
- Malikova, N., Cadène, A., Marry, V., Dubois, E., and Turq, P. (2006) Diffusion of water in clays on the microscopic scale: modeling and experiment. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110, 3206-3214.
- Malikova, N., Cadène, A., Dubois, E., Marry, V., Durand-Vidal, S., Turq, P., Breu, J., Longeville, S., and Zanotti, J.M. (2007) Water Diffusion in a Synthetic Hectorite Clay Studied by Quasi-elastic Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 17603-17611.
- Malikova, N., Dubois, E., Marry, V., Rotenberg, B., and Turq, P. (2010a) Dynamics in Clays - Combining Neutron Scattering and Microscopic Simulation. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 224, 153-181.
- Malikova, N., Dubois, E., Marry, V., Rotenberg, B., and Turq, P. (2010b) Dynamics in clays-combining neutron scattering and microscopic simulation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, 224, 153-181.
- Marry, V. and Turq, P. (2003) Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 1832-1839.
- Marry, V., Dubois, E., Malikova, N., Durand-Vidal, S., Longeville, S.p., and Breu, J. (2011) Water Dynamics in Hectorite Clays: Influence of Temperature Studied by Coupling Neutron Spin Echo and Molecular Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 45, 2850-2855.
- Martin, R.T., Bailey, S.W., Eberl, D.D., Fanning, D.S., Guggenheim, S., Kodama, H., Pevear, D.R., Sodon, J., and Wicks, F.J. (1991) Report of the clay minerals society nomenclature committee: revised classification of clay materials *Clays and Clay Minerals*, 39, 333-335.
- Matsuda, T., Omura, K., Ikeda, R., Arai, T., Kobayashi, K., Shimada, K., Tanaka, H., Tomita, T., and Hirano, S. (2004) Fracture-zone conditions on a recently active fault: insights from mineralogical and geochemical analyses of the Hirabayashi NIED drill core on the Nojima fault, southwest Japan, which ruptured in the 1995 Kobe earthquake. *Tectonophysics*, 378, 143-163.
- Meleshyn, A. and Bunnenberg, C. (2005) Swelling of Na/Mg-montmorillonites and hydration of interlayer cations: A Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics*, 123, 074706-074706-7.
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Motellier, S., Thoby, D., and Tevissen, E. (2005) Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples. *Applied Clay Science*, 29, 172-186.
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Thoby, D., Motellier, S., and Barthès, V. (2007) Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, 453-462.
- Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, C., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C., and Coelho, D. (2009) Na⁺ and HTO diffusion in

- compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. *Journal of Hydrology*, 370, 9-20.
- Mering, J. (1946) On the hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.*, 42, B205-B219.
- Méring, J. (1949) L'interférence des rayons X dans les systemes a stratification desordonee. *Acta Crystallographica*, 2, 371-377.
- Méring, J. and Pédro, G. (1969) Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 21, 1-30.
- Mermut, A.R., Lagaly, G., and others. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2: 1 layers. *Clays and Clay Minerals*, 49, 393-397.
- Messing, I. and Jarvis, N.J. (1990) Seasonal variation in field-saturated hydraulic conductivity in two swelling clay soils in Sweden. *Journal of Soil Science*, 41, 229-237.
- Meunier, A. (2005) *Clays*. Springer, Berlin; New York.
- Michot, L.J., Villieras, F., Francois, M., Yvon, J., Le Dred, R., and Cases, J.M. (1994) The Structural Microscopic Hydrophilicity of Talc. *Langmuir*, 10, 3765-3773.
- Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., and Robert, J.-L. (2005) Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *American Mineralogist*, 90, 166-172.
- Michot, L.J., Delville, A., Humbert, B., Plazanet, M., and Levitz, P. (2007) Diffusion of Water in a Synthetic Clay with Tetrahedral Charges by Combined Neutron Time-of-Flight Measurements and Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9818-9831.
- Michot, L.J., Ferrage, E., Jimenez-Ruiz, M., Boehm, M., and Delville, A. (2012) Anisotropic Features of Water and Ion Dynamics in Synthetic Na- and Ca-Smectites with Tetrahedral Layer Charge. A Combined Quasi-elastic Neutron-Scattering and Molecular Dynamics Simulations Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 16619-16633.
- Miri, M.F. and Stark, H. (2004) The role of liquid films for light transport in dry foams. *EPL (Europhysics Letters)*, 65, 567.
- Möller, M.W., Hirsemann, D., Haarmann, F., Sender, J., and Breu, J. (2010) Facile Scalable Synthesis of Rectorites. *Chemistry of materials*, 22, 186-196.
- Mooney, R.W., Keenan, A.G., and Wood, L.A. (1952) Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. II. Effect of Exchangeable Ions and Lattice Swelling as Measured by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 74, 1371-1374.
- Moore, D.M. and Hower, J. (1986) Ordered Interstratification of Dehydrated and Hydrated Na-Smectite. *Clays and Clay Minerals*, 34, 379-384.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C. (1997) *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, Oxford.
- Morin, J.B. (1809) *Dictionnaire etymologique des mots françois derives du Grec*. Enrichi de notes par M. d'Anose de Villosion. 2. ed. corrigee et augmentee. Impr. Imp.
- Muurinen, A. (2009) Studies on the chemical conditions and microstructure in the reference bentonites of alternative buffer materials project (ABM) in Äspö. 46 p. Posiva Oy, Eurajoki.

N

- Nagelschmidt, G. (1936) On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 93, 481-487.
- Newman, A.C.D. and Brown, G. (1987) The chemical constitution of clays. In A.C.D. Newman, Ed., *Chemistry of clays and clay minerals*, 6, p. 1-128. Mineralogical Society Monograph John Wiley & sons, New York.
- Norrish, K. (1954) The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 120-134.

O

- Obst, S. and Bradaczek, H. (1996) Molecular Dynamics Study of the Structure and Dynamics of the Hydration Shell of Alkaline and Alkaline-Earth Metal Cations. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 15677-15687.
- Oueslati, W., Mefath, M., Ben Rhaïem, H., and Amara, A.B. (2009) Cation Exchange Selectivity versus concentration of competing heavy metal cations (Pb(2+), Zn(2+)): case of Na-montmorillonite. *Proceedings of the Jmsm 2008 Conference*, 2, 1059-1063.

P

- Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D. (2008) A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- Pavlović, L., and Stamatović, M. (1992) Effect of exchangeable cation on water diffusion in kaolinite. *Applied Clay Science*, 7(4), 313-322.
- Peschke, M., Blades, A.T., and Kebarle, P. (1998) Hydration Energies and Entropies for Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺ from Gas-Phase Ion–Water Molecule Equilibria Determinations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 9978-9985.
- Poirier, J.E., François, M., Cases, J.M., and Rouquerol, J. (1987) *Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference on Fundamentals of Adsorption*, p. 473-482. A. I. Liapis Ed.
- Pons, C.H., Rousseaux, F., and Tchoubar, D. (1981a) Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: I Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, 16, 23-42.
- . (1981b) Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: II Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, 16, 23-42.
- Porion, P., Faugère, A.M., and Delville, A. (2008) ¹H and ⁷Li NMR Pulsed Gradient Spin Echo Measurements and Multiscale Modeling of the Water and Ionic Mobility within Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 11893-11900.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and de Azevedo, E.G. (1998) *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson Education.

R

- Radoslovitch, E.W. (1962) The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. I. Some structural considerations. II. Regression relations. *American Mineralogist*, 47, 599-636.
- Reinholdt, M., Miehe-Brendlé, J., Delmotte, L., Tuilier, M.-H., le Dred, R., Cortès, R., and Flank, A.-M. (2001) Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 2831-2841.
- Reinholdt, M., Miehe-Brendlé, J., Delmotte, L., Le Dred, R., and Tuilier, M.-H. (2005) Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium. *Clay Minerals*, 40, 177-190.
- Reynolds, R.J. (1985) NEWMOD, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. *RC Reynolds*, 8.
- Rinnert, E., Carteret, C., Humbert, B., Fragneto-Cusani, G., Ramsay, J.D.F., Delville, A., Robert, J.-L., Bihannic, I., Pelletier, M., and Michot, L.J. (2005) Hydration of a Synthetic Clay with Tetrahedral Charges: A Multidisciplinary Experimental and Numerical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 23745-23759.
- Robert, J.L., Beny, J.M., Della Ventura, G., and Hardy, M. (1993) Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *European journal of mineralogy*, 5, 7-18.
- Ross, C.S. and Hendricks, S.B. (1945) Minerals of the montmorillonite group., 23-79 p. *US Geol. Survey Prof. Paper 205-B*.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., Llewellyn, P., and Maurin, G. (2014) Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, 2nd edition, 626 p. Elsevier, Amsterdam.

S

Sakharov, B.A., Naumov, A.S., and Drits, V.A. (1982) X-Ray diffraction by mixed layer structures with random distribution of stacking fault sakharov 1982. Dokl. Akad. Nauk, 265, 339-343.

Sakharov, B.A. and Lanson, B. (2013) X-ray Identification of Mixed-Layer Structures. Modelling of Diffraction Effects. In F. Bergaya, and G. Lagaly, Eds., Handbook of Clay Science, 5B, p. 51-135. Elsevier, Amsterdam; Oxford.

Salomon, J., Dran, J.C., Guillo, T., Moignard, B., Pichon, L., Walter, P., and Mathis, F. (2008) Present and future role of ion beam analysis in the study of cultural heritage materials: The example of the AGLAE facility. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266, 2273-2278.

Sanchez, F.G., Gimmi, T., Juranyi, F., Van Loon, L., and Diamond, L.W. (2009) Linking the Diffusion of Water in Compacted Clays at Two Different Time Scales: Tracer Through-Diffusion and Quasielastic Neutron Scattering. Environmental Science & Technology, 43, 3487-3493.

Sato, T., Watanabe, T., and Otsuka, R. (1992) Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals, 40, 103-113.

Seidl, W. and Breu, J. (2005) Single crystal structure refinement of tetramethylammonium-hectorite. Zeitschrift für Kristallographie, 220, 169-176.

Shackelford, C. and Daniel, D. (1991a) Diffusion in Saturated Soil. I: Background. Journal of Geotechnical Engineering, 117, 467-484.

Shackelford, C. and Daniel, D. (1991b) Diffusion in Saturated Soil .II: Results for Compacted Clay. Journal of Geotechnical Engineering-Asce, 117, 485-506.

Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica Section A, 32, 751-767.

Shashikala, H.D., Suryanarayana, S.V., and Nagender Naidu, S.V. (1993) Debye temperature and mean-square amplitudes of vibration of Ti 3Al alloys. Journal of Applied Crystallography, 26, 602-605.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, 57, 603-619.

Sinha Ray, S. and Okamoto, M. (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641.

Skelton, A.A., Fenter, P., Kubicki, J.D., Wesolowski, D.J., and Cummings, P.T. (2011) Simulations of the Quartz(1011)/Water Interface: A Comparison of Classical Force Fields, Ab Initio Molecular Dynamics, and X-ray Reflectivity Experiments. The Journal of Physical Chemistry C, 115, 2076-2088.

Skipper, N.T., Refson, K., and McConnell, J.D.C. (1989) Computer calculations of water-clay interactions using atomic pair potentials. Clay Minerals, 24, 411-425.

-. (1991) Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. The Journal of Chemical Physics, 94, 7434-7445.

Skipper, N.T., Soper, A.K., and Smalley, M.V. (1994) Neutron diffraction study of calcium vermiculite: hydration of calcium ions in a confined environment. The Journal of Physical Chemistry, 98, 942-945.

Skipper, N.T., Chang, F.R.C., and Sposito, G. (1995) Monte-carlo simulation of interlayer molecular-structure in swelling clay-minerals .1. methodology. CLAY CLAY MINER, 43, 285-293.

- Slade, P., Quirk, J., and Norrish, K. (1991) Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays and Clay Minerals*, 39, 234-238.
- Smirnov, P.R. and Trostin, V.N. (2007) Structure of the nearest surrounding of the Na⁺ ion in aqueous solutions of its salts. *Russian Journal of General Chemistry*, 77, 844-850.
- Smith, D.E. (1998) Molecular Computer Simulations of the Swelling Properties and Interlayer Structure of Cesium Montmorillonite. *Langmuir*, 14, 5959-5967.
- Smith, D.E., Wang, Y., Chaturvedi, A., and Whitley, H.D. (2006) Molecular Simulations of the Pressure, Temperature, and Chemical Potential Dependencies of Clay Swelling†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 20046-20054.
- Stucki, J., Golden, D., and Roth, C. (1984) Effects of Reduction and Reoxidation of Structural Iron on the Surface-Charge and Dissolution of Dioctahedral Smectites. *Clays and Clay Minerals*, 32, 350-356.
- Suquet, H., Iiyama, J.T., Kodama, H., and Pezerat, H. (1977) Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge. *Clays and Clay Minerals*, 25, 231-242.
- Suquet, H. and Pezerat, H. (1988) Comments on the classification of trioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 36, 184-186.
- Suzuki, S., Sato, H., Ishidera, T., and Fujii, N. (2004) Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68, 23-37.

T

- Takahashi, A., Fung, D.W.H., and Jardine, F. (2005) Swelling effects on mechanical behaviour of natural London Clay. *Proc. 16th Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 2, p. 443-446.
- Tambach, T.J., Hensen, E.J.M., and Smit, B. (2004) Molecular Simulations of Swelling Clay Minerals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 7586-7596.
- Tao, L., Xiao-Feng, T., Yu, Z., and Tao, G. (2010) Swelling of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺-montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation. *Chinese Physics B*, 19.
- Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M., and Giffaut, E. (2005) Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 4937-4948.
- Tertre, E., Berger, G., Simoni, E., Castet, S., Giffaut, E., Loubet, M., and Catalette, H. (2006) Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4563-4578.
- Tertre, E., Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L.J., and Prêt, D. (2011a) Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *Journal of colloid and interface science*, 363, 334-347.
- Tertre, E., Pret, D., and Ferrage, E. (2011b) Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, 248-256.
- Titiloye, J.O. and Skipper, N.T. (2000) Computer simulation of the structure and dynamics of methane in hydrated Na-smectite clay. *Chemical Physics Letters*, 329, 23-28.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinssignon, C., and Charlet, L. (2004) The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 234-246.
- Turner, G.D., Zachara, J.M., McKinley, J.P., and Smith, S.C. (1996) Surface-charge properties and UO₂²⁺ adsorption of a subsurface smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3399-3414.

V

- Van der Burg, M., Shulmeister, V., Van der Geissen, E., and Marissen, R. (1997) On the linear elastic properties of regular and random open-cell foam models. *Journal of Cellular Plastics*, 33, 31-54.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., and Bradbury, M.H. (2004) Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: a case study with Opalinus Clay. *Environmental science & technology*, 38, 5721-5728.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A., and Müller, W. (2007) Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry*, 22(11), 2536-2552.
- Van Loon, L.R., Baeyens, B., and Bradbury, M.H. (2005) Diffusion and retention of sodium and strontium in Opalinus clay: Comparison of sorption data from diffusion and batch sorption measurements, and geochemical calculations. *Applied Geochemistry*, 20, 2351-2363.
- Velde, B.B. and Meunier, A. (2008) *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer Berlin, Berlin.
- Vrolijk, P. (1990) On the mechanical role of smectite in subduction zones. *Geology*, 18, 703-707.

W

- Walker, G.F. (1955) The Mechanism of Dehydration of Mg-Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 4, 101-115.
- Waluyo, I., Huang, C., Nordlund, D., Bergmann, U., Weiss, T.M., Pettersson, L.G.M., and Nilsson, A. (2011) The structure of water in the hydration shell of cations from x-ray Raman and small angle x-ray scattering measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 134.
- White, J.A., Schwegler, E., Galli, G., and Gygi, F. (2000) The solvation of Na⁺ in water: First-principles simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 113, 4668-4673.

Y

- Young, D.A. and Smith, D.E. (2000) Simulations of Clay Mineral Swelling and Hydration: Dependence upon Interlayer Ion Size and Charge. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 9163-9170.

Z

- Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., and Standish, R.K. (2004) Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Dynamic Properties of Dioctadecyldimethyl Ammoniums in Organoclays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 10025-10033.
- Zhang, D., Zhou, C.-H., Lin, C.-X., Tong, D.-S., and Yu, W.-H. (2010) Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science*, 50, 1-11.
- Zhu, H.X., Hobdell, J.R., and Windle, A.H. (2001) Effects of cell irregularity on the elastic properties of 2D Voronoi honeycombs. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49, 857-870.

Les minéraux argileux gonflants tels que les smectites sont omniprésents à la surface de la Terre et possèdent d'importantes capacités d'hydratation et d'absorption/rétention de contaminants. Ainsi, ces dernières exercent une influence clé sur les transferts d'éléments dans les environnements de surface. Ces propriétés sont particulièrement importantes quand les smectites sont utilisées comme barrières ouvragées ou géologiques pour les installations de contrôle des déchets. Les molécules d'eau dans l'interfoliaire représentent plus de 80% de l'eau en contact avec les smectites, dans des conditions non saturées. La caractérisation de l'organisation et de la dynamique de l'eau dans les smectites est donc essentielle pour prédire la mobilité des contaminants, dont le principal vecteur est l'eau. Dans ce cadre général, les présents travaux décrivent, dans un premier temps, la structuration interfoliaire eau/cations dans des conditions saturées, jusqu'alors méconnue. Puis, dans un second temps, nous avons examiné l'influence des paramètres structuraux (tels que la quantité et l'emplacement des charges, la composition chimique et plus particulièrement la présence de groupements fluors/hydroxyles) sur les propriétés d'hydratation des smectites. Une série d'échantillons couvrant toute la gamme de composition des smectites a donc été synthétisée et caractérisée structurellement. Une attention particulière a été accordée à la détermination du montant (isothermes vapeur d'eau de sorption) et la distribution (de diffraction des rayons X) de l'eau dans l'espace interfoliaire. La modélisation moléculaire a permis d'aller plus loin dans la compréhension de l'origine des comportements contrastés observés expérimentalement, et de déterminer l'influence des différents paramètres cristalochimiques sur l'hydratation de la smectite. Cette étape est essentielle pour la prédiction de la réactivité des smectites dans l'environnement sur la base d'un nombre limité de paramètres cristalochimiques.

Swelling clay minerals such as smectites are ubiquitous at the Earth surface and possess major hydration ability and contaminant uptake/retention capacity. As a consequence smectites exert a pivotal influence on elemental transfers in surficial environments. These properties are especially relevant also when smectites are used as sealant in engineered or geological barriers for waste disposal facilities. As interlayer H₂O molecules account for more than 80% of smectite water in undersaturated conditions, characterization of H₂O organization and dynamics in smectites interlayers is essential to determining the geometrical and dynamical properties of clay barriers for waste disposal and to predicting the mobility of contaminant whose principal vector is water. Within this general framework, the present works describe, in a first time, the structuration of interlayer water/cations in saturated conditions. Then, in a second time, review the influence of structural parameters such as the amount and location of layer charge deficit and the chemical composition (and more especially the presence of structural fluorine/hydroxyl) on smectite hydration properties. A set of samples covering the whole compositional range of swelling phyllosilicates has thus been synthesized and characterized chemically and structurally. Special attention was paid to determining the amount (water vapor sorption isotherms) and the distribution (X-ray diffraction) of interlayer water. Molecular modeling allowed unraveling the origin of the contrasting behaviors observed experimentally and to determine the influence of the different crystal-chemical parameters on smectite hydration. This step is essential for the prediction of smectite reactivity in the environment from a limited number of crystal-chemical parameters. Molecular modeling allowed unraveling the origin of the contrasting behaviors observed experimentally and to determine the influence of the different crystal-chemical parameters on smectite hydration. This step is essential for the prediction of smectite reactivity in the environment from a limited number of crystal-chemical parameters.