



**HAL**  
open science

**Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite.**

Emmanuel Rinnert

► **To cite this version:**

Emmanuel Rinnert. Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite.. Matériaux. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2004. Français. NNT : . tel-00011201

**HAL Id: tel-00011201**

**<https://theses.hal.science/tel-00011201>**

Submitted on 14 Dec 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



FACULTÉ DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole Doctorale SESAMES  
Département de Formation Doctorale Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse  
présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I**  
en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires  
par  
**Emmanuel RINNERT**

**Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et  
des hydroxyles dans le proche infrarouge :  
Applications aux systèmes saponite et bentonite.**

Membres du jury :

Président :	M. Alfred DELVILLE	Directeur de recherche, CRMD, Orléans
Rapporteurs :	M. Pierre LEVITZ M. Pierre TURQ	Directeur de recherche, Ecole Polytechnique, Palaiseau Professeur, LI2C Jussieu, Paris
Examineurs :	M. Bernard HUMBERT M. Cédric CARTERET M. Nicolas MICHAU	Professeur, UHP Nancy I – LCPME, Villers-lès-Nancy Docteur, UHP Nancy I – LCPME, Villers-lès-Nancy Docteur, Ingénieur Andra, Châtenay-Malabry
Invité :	M. Laurent MICHOT	Directeur de recherche, INPL – LEM, Vandoeuvre

## Résumé :

Dans le cadre de l'étude de faisabilité du stockage en formation argileuse profonde, la disponibilité de l'eau dans les argiles doit être connue. Le statut de l'eau dans un milieu poreux particulier conditionne en effet l'interprétation de nombreuses expériences : altération géochimique, rétention, thermo-hydro-mécanique, modélisations géochimiques, ... . Pour répondre aux préoccupations reliées à la diffusion des polluants à travers des milieux poreux, il est fondamental de décrire correctement les états de l'eau, vecteur des transports. Le but de cette étude est également de clarifier les notions "d'eau libre" et "d'eau liée".

Les spectroscopies de vibration sont appliquées à l'étude des états d'hydratation de saponites synthétiques,  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{z+}_{x/z}$ , afin de caractériser les molécules d'eau adsorbées et les conséquences de cette adsorption sur la structure des matériaux. La réalisation de ce projet a nécessité la conception, la réalisation et la validation d'un montage expérimental original ; il permet d'enregistrer des spectres proche infrarouge en réflexion diffuse et des spectres de diffusion Raman, les échantillons étant maintenus à température (30°C à 80°C) et pression de vapeur d'eau contrôlées ( $10^{-6} < P/P_0 < 0,98$ ). Par l'analyse approfondie des spectres proche infrarouge, des isothermes d'adsorption - désorption d'eau sont obtenues et se révèlent être en parfait accord avec les techniques gravimétriques quantitatives, en plus des informations sur les états de l'eau à l'échelle moléculaire.

L'étude concomitante des spectres de vibration et une approche pluridisciplinaire originale (Diffraction de Rayons X et de neutrons, Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée, gravimétrie d'adsorption d'eau et simulations Grand Canonique Monte Carlo) permet de décrire les mécanismes de l'hydratation ainsi que la localisation et l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des saponites. Grâce à la diversité des échantillons synthétiques – deux charges ( $x=0,4$  ou  $0,7$ ) et trois cations compensateurs ( $\text{M}^{z+}_{x/z}=\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) –, il est possible d'établir l'influence des paramètres charge et nature du cation compensateur sur l'hydratation. Le cation se révèle alors être l'acteur principal de la structuration de l'eau dans l'espace interfoliaire et du gonflement ; par exemple, le potassium  $\text{K}^+$  s'avère très difficile à extraire de sa cavité ditrigonale lors de l'hydratation, à tel point que, pour la charge  $x=0,7$ , il reste localisé au niveau de la substitution au-delà de  $P/P_0=0,90$ . La conséquence directe sur la quantité d'eau adsorbée est que, à  $P/P_0=0,40$  par exemple, la saponite 0,7 K adsorbe quatre fois moins de molécules d'eau que le même échantillon échangé au sodium. Ensuite, l'étude de l'effet de la température sur l'hydratation des saponites sodiques tend à montrer que le film d'eau interfoliaire reste structuré en deux dimensions jusqu'à plus de 95% d'humidité relative à 80°C alors que le passage à un réseau tridimensionnel est observé dès 60% d'humidité relative à 30°C. Une autre conséquence est qu'à  $P/P_0=0,80$ , la quantité d'eau adsorbée par un même échantillon est trois fois plus grande à 30°C qu'à 80°C. Après avoir extrait les mécanismes et les paramètres principaux de l'hydratation des saponites, l'hydratation d'une argile méthodologique de l'Andra, la bentonite MX80, est également étudiée. L'accent est mis sur l'importance des phases minérales accessoires de cette argile naturelle qui représentent environ 20% en masse. Notamment, la composition en cations de l'espace interfoliaire n'est pas à l'équilibre avec les minéraux extérieurs aux particules de smectite ; un enrichissement de l'espace interfoliaire en cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$  et/ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) est mis en évidence en présence de vapeur d'eau. Les phases accessoires modifient également la porosité intergranulaire et, par conséquent, la quantité d'eau adsorbée à des  $P/P_0$  supérieurs à 0,80 varie entre la phase smectique et la bentonite. Enfin, l'acquisition de nombreux spectres de l'eau a nécessité le développement d'une méthode simple de traitement des profils spectraux. Reposant sur la mesure du barycentre du massif d'absorption des combinaisons de l'eau, elle permet de différencier deux types d'eau tout en les quantifiant ; de l'eau adsorbée sur les cations à haut nombre d'onde et de l'eau engagée dans un réseau de liaisons hydrogène appelée eau auto-associée, à plus bas nombre d'onde. Il apparaît que, jusqu'aux alentours de 0,6 en  $P/P_0$ , c'est l'eau des cations qui est majoritaire. Au-delà, l'eau auto-associée augmente fortement jusqu'à devenir prédominante, la quantité d'eau sur les cations restant quasi-constante.

**Mots clés :** Hydratation, saponite, bentonite MX80, spectroscopie proche infrarouge, spectroscopie de diffusion Raman, diffraction de rayons X, gravimétrie d'adsorption d'eau, simulation grand canonique Monte Carlo

à mes parents,

à mes frères et belles-sœurs,

à mes neveux et nièces,

à Linda.

# Remerciements

Je souhaite remercier l'Andra, l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, pour avoir initié et financé ces travaux ; en particulier, Nicolas Michau, ingénieur à la direction scientifique (DS/CM), m'a permis de comprendre rapidement l'implication de mes travaux dans la problématique de gestion des déchets radioactifs. Je le remercie pour son soutien, son suivi, sa confiance et aussi pour sa sympathie.

Mon séjour au laboratoire a commencé en 1999 lors d'un stage d'initiation à la recherche, au LCPE, Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement. Que le professeur André Burneau trouve ici toute ma reconnaissance pour m'avoir fait découvrir son équipe de recherche et le monde si passionnant de la recherche. Deux ans plus tard, en 2001, je revenais au laboratoire au cours du DEA, placé sous la direction du professeur Bernard Humbert. Entre temps, le laboratoire s'étant agrandi, la lettre M de microbiologie avait fait son apparition (LCPME). A l'issue du DEA, j'entrais en thèse pour trois années de plus !

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Jacques Ehrhardt, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli durant ces quatre années au laboratoire.

A l'issue de ces années, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers Bernard Humbert, encadrant du DEA et Chef de thèse, pour m'avoir appris le métier de spectroscopiste. Malgré ses responsabilités pédagogiques et administratives, il a toujours su se rendre disponible lorsque j'avais besoin de ses compétences et de ses conseils.

Vient le tour de Cédric Carteret, co-directeur de la thèse. Difficile de trouver les mots justes ... c'est avec un plein d'émotion que je tiens à le remercier non seulement pour son professionnalisme mais également pour sa disponibilité, son écoute, sa bonne humeur et ses encouragements. Plus qu'un encadrant et plus qu'un collègue, c'est un Ami. Que son épouse et son fils soient également remerciés pour les heures que je leur ai volées.

Un grand MERCI à Laurent Michot, co-directeur de la thèse, qui a insufflé une grande dynamique à cette étude. Grâce à lui, j'ai pu effectuer des expériences sur des grands instruments. Merci également pour sa patience concernant les explications en minéralogie ...

Durant ces trois années de thèse, les réunions de travail avec ce trio d'encadrement ont toujours été agréables ; même si elles ont souvent conduit à une surchauffe neuronale, traduisez migraines, je garderai longtemps à l'esprit certaines images comme le traitement de spectres le sandwich à la main ou encore la préparation d'une conférence, le portable sur les genoux, la cervoise sur la table, le tout sur la terrasse de Il Vezuvio à Modène. En résumé, selon la formule de Laurent, « que du bonheur ! ».

Je remercie également très sincèrement les membres du jury d'avoir acceptés d'évaluer ce travail. Plus particulièrement, merci à Freddy Delville pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

C'est maintenant au tour des personnes qui ont contribué non officiellement, de près ou de loin, au bon déroulement de mes travaux. Que l'ensemble des personnels du LCPME et du LEM soit remercié.

En particulier, merci à Manuel Pelletier pour la réalisation des (très) nombreuses gravimétries, pour son implication dans l'étude et pour la résolution des calculs d'incertitude effectuée d'un trait de crayon ! Merci à Isabelle Bihannic pour ses clichés de diffraction.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers Jérôme Grausem (conseiller en trucs et astuces et docteur ès Raman), Didier Loubert (électronicien de haute précision), Jean-Paul Moulin et Gérard Paquot (artistes en mécanique et en sur-mesure en service express !) et Patrick Bombardier (chargé du design) qui ont participé à différents niveaux à la réalisation du montage expérimental. Je les remercie de m'avoir accepté et accordé leur confiance en tant que coordinateur du projet.

Merci à Jérôme Cortot pour les analyses à la torche à plasma. Ces dernières m'ont appris que la synthèse minérale relevait d'un métier particulier ... et que ce n'était pas le mien !

Je remercie sincèrement Arlette Marchal pour son expérience des procédures administratives ; grâce à elle, la commande de matériel a toujours été simplifiée.

Je tiens également à remercier François Humbert pour m'avoir accordé sa confiance en m'initiant au métier d'enseignant.

Je ne peux oublier de remercier toutes les autres personnes qui donnent une âme au laboratoire, notamment Marie-Rose Tempère, Christelle Charbaut, Marie Tercier, Fabienne Quilès, Mustapha Abdelmoula, Pascal Kissienne, Fabien Gaboriaud.

Merci également à un collègue thésard de l'Andra, Eric Ferrage, pour son intérêt à mes travaux. Notre confiance réciproque et nos méthodes d'investigations complémentaires nous ont permis d'associer certains de nos travaux. J'espère que la collaboration avec LGIT continuera à fructifier !

Je ne peux pas oublier les Anciens (post-)doctorants du laboratoire : Sophie, Francine, Stéphanie, Rabha, Maric (avec une mention spéciale pour m'avoir supporté depuis la licence !), Mathieu, Jérôme, Georges, Antoine, Olivier, Nicolas, Guillaume et Pierre Richard. Merci à tous pour les discussions quotidiennes qui nous permettent d'avancer et de dégager le ciel parfois nuageux.

Merci également aux D'Jeunss : Anne et Fred, mes collocataires de bureau (je vais enfin vous laissez tranquilles), Emilie, Cyril, Hughes, Asfaw, Etienne et Seb. Bon vent pour la fin de leur thèse !

Impossible de ne pas remercier certaines personnes extérieures au laboratoire ... Je remercie Mlle Alaïme et M. Pierre Bonnet non seulement pour m'avoir enseigné leurs disciplines mais également pour m'avoir donné rigueur et joie du travail durant mon cursus universitaire. Ensuite, je pense en particulier à mes Parents qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes études. Il est évident que je leur dois beaucoup dans ma réussite. Merci à mes frères, belles-sœurs, neveux et nièces pour m'avoir permis de conserver l'équilibre entre vie professionnelle et vie personnelle. Je me dois de remercier vivement ma fiancée et future épouse, Linda, pour sa patience, son soutien et pour avoir accepté de me partager avec la thèse. Un grand merci à mes (futurs) beaux-parents qui m'ont permis de me ressourcer dès que j'en ressentais le besoin. Je souhaite aussi remercier des amis, Noémie et David, Sylvie et Didier, Annie et José, Delphine et Jérôme, qui m'ont permis de décompresser en dehors du laboratoire.

<b>I. Introduction</b>	<b>1</b>
<b>II. Descriptions des états de l'eau aux interfaces et en milieux confinés par spectrométries vibrationnelles dans les travaux antérieurs</b>	<b>7</b>
II.1. La molécule d'eau et les structures de ses phases pures	9
II.2. Spectroscopies vibrationnelles de la molécule d'eau dans les solutions aqueuses	13
II.3. Interface et milieux aqueux	19
II.4. En milieux poreux et/ou confinés	21
<b>III. Méthodes expérimentales développées</b>	<b>25</b>
III.1. Pertinence des spectrométries de vibration pour l'étude d'argiles	27
III.1.1. Apport de la spectroscopie infrarouge	27
III.1.1.1. Les différents domaines de l'infrarouge	27
III.1.1.2. Transitions vibrationnelles fondamentale et harmonique	28
III.1.1.3. Influences des propriétés optiques de H <sub>2</sub> O sur les intensités infrarouge	31
III.1.1.4. Avantages du proche infrarouge	31
III.1.2. Apport de la diffusion Raman	33
III.2. Développement d'un montage original couplant spectroscopies de vibration et isotherme d'adsorption d'eau	33
III.2.1. Contrôle de l'humidité relative	35
III.2.1.1. La cellule porte échantillon à atmosphère contrôlée	35
III.2.1.2. La source en eau	35
III.2.1.3. Rampe et vide	37
III.2.2. Couplage au proche infrarouge	39
III.2.2.1. Le spectromètre	39
III.2.2.2. L'accessoire de réflexion diffuse	41
III.2.2.3. La procédure d'enregistrement des spectres	41
III.2.2.4. Traitement du signal et obtention des isothermes d'adsorption – désorption d'eau	43
III.2.3. Couplage à la diffusion Raman	43
III.3. Validation du montage	45
III.3.1. Description du matériau de test	45
III.3.2. Validation technique	45
III.3.2.1. Suivi de la déshydratation en régime dynamique	45
III.3.2.2. Suivi de la réhydratation en régime statique	47
III.3.2.3. Etalonnage du système de contrôle de l'humidité relative	47
III.3.2.4. Etude préliminaire de la cinétique d'adsorption. Optimisation des conditions d'acquisition de l'isotherme	49
III.3.2.5. Répétabilité des mesures	51
III.3.3. Application du dispositif à une étude succincte de la silice	51
III.3.3.1. Les spectres : les différents états de l'eau	51
III.3.3.2. L'isotherme : la quantité d'eau	53

<b>IV. Description détaillée de l'hydratation d'une saponite</b>	<b>55</b>
IV.1. Les saponites étudiées	57
IV.1.1. Minéralogie	57
IV.1.2. Mode de synthèse	59
IV.2. Etude de l'hydratation de la saponite 0,7 Na	59
IV.2.1. Les spectres proche infrarouge	61
IV.2.1.1. Attribution succincte	61
IV.2.1.2. Conditions particulières de traitement des spectres	63
IV.2.2. Description des isothermes : la quantité d'eau adsorbée	65
IV.2.3. Evolution de la distance interlamellaire en fonction de l'humidité relative	67
IV.2.4. Les étapes de l'hydratation	67
IV.2.4.1. Les premières molécules d'eau ( $0,000 < P/P_0 < 0,002$ )	67
IV.2.4.2. Hydratation des cations des surfaces basales externes ( $0,00 < P/P_0 < 0,02$ )	71
IV.2.4.3. Première phase d'hydratation des cations internes ( $0,02 < P/P_0 < 0,05$ )	73
IV.2.4.4. Hydratation des cations internes accompagnée de la sortie de leur cavité ditrigonale ( $0,05 < P/P_0 < 0,15$ )	75
IV.2.4.5. Plateau : remplissage de l'espace interfoliaire à 12,3 Å ( $0,15 < P/P_0 < 0,50$ )	79
IV.2.4.6. Reprise du gonflement ( $0,50 < P/P_0 < 0,70$ )	81
IV.2.4.7. Remplissage de la porosité intergranulaire ( $P/P_0 > 0,70$ )	85
IV.3. Etude succincte de l'hystérèse de désorption (0,5 Na)	85
IV.4. Echange isotopique H <sub>2</sub> O / D <sub>2</sub> O	85
IV.4.1. Protocole d'échange	87
IV.4.2. Conséquences de la deutération pour MgOH et H <sub>2</sub> O	87
IV.4.3. Analyse des spectres proche infrarouge de la saponite 0,5 Na	87
IV.5. Synthèse des résultats	89
IV.5.1. Les étapes de l'adsorption des molécules d'eau sur la saponite 0,7 Na	89
IV.5.2. Les résultats encore inexploités sur cet échantillon	89
IV.5.3. Les paramètres pertinents de l'hydratation à étudier	90
<b>V. Influence de la charge et de la nature du cation interfoliaire</b>	<b>91</b>
V.1. Description des saponites sodiques et potassiques dégazées	93
V.1.1. Détermination de la charge et localisation du sodium	93
V.1.1.1. Région des harmoniques des hydroxyles structuraux	93
V.1.1.2. Région des combinaisons de l'eau	99
V.1.1.3. Région des combinaisons des hydroxyles structuraux	99
V.1.2. Détermination de la charge et localisation du potassium	103
V.1.2.1. Région des harmoniques des hydroxyles structuraux	105
V.1.2.2. Région des combinaisons des hydroxyles structuraux et de l'eau	107
V.2. Effet de la charge sur l'hydratation. Cas du sodium	107
V.2.1. Les isothermes	107
V.2.2. Nature de l'eau adsorbée	109
V.2.2.1. Evolution des spectres	109
V.2.2.2. Calcul de la densité de l'eau interfoliaire	111

V.3. Hydratation des saponites échangées au potassium	113
V.3.1. Les isothermes	113
V.3.2. La sortie retardée du cation	115
V.3.3. Conséquences de la sortie du cation sur l'eau adsorbée	117
V.4. Conséquences de la présence des cations sur les données spectrales des hydroxyles	117
V.4.1. Effets sur le spectre de l'eau	117
V.4.2. Origine, localisation et effets de dipôle sur le spectre des hydroxyles structuraux	119
<b>VI. Etude de la bentonite MX-80</b>	<b>123</b>
VI.1. Minéralogie et caractéristiques principales	125
VI.1.1. Argile méthodologique de l'approche Andra	125
VI.1.2. Minéralogie	127
VI.1.3. Séparation de la fraction argileuse	129
VI.1.4. Description succincte de l'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie	129
VI.2. Analyse proche infrarouge de la fraction argileuse	131
VI.2.1. Acquisition des spectres et de l'isotherme	131
VI.2.2. Attribution spectrale du matériau dégazé	131
VI.2.3. Etude de l'hydratation	133
VI.2.4. Description de l'hystérèse	139
VI.3. Analyse proche infrarouge de l'argile brute	139
VI.3.1. Acquisition des spectres et de l'isotherme	139
VI.3.2. Influence des phases accessoires sur l'hydratation	141
VI.3.2.1. Effet sur la composition chimique de l'espace interfoliaire	141
VI.3.2.2. Effet des phases accessoires	145
VI.3.3. Description de l'hystérèse	145
<b>VII. Effet de la température</b>	<b>149</b>
VII.1. Spectres et isothermes proche infrarouge à 80°C	151
VII.1.1. Description des spectres	151
VII.1.2. Description des isothermes	153
VII.2. Comparaison des spectres de l'eau entre 30°C et 80°C	153
<b>VIII. Analyse approfondie des spectres proche infrarouge de l'eau</b>	<b>157</b>
VIII.1. Différentes manières de comparer les spectres	159
VIII.1.1. La quantité d'eau d'après les spectres : les isothermes	159
VIII.1.2. La nature de l'eau adsorbée : les profils spectraux	161
VIII.2. A la recherche d'une méthode de quantification en différents types d'eau	165
VIII.2.1. Essais de méthodes existantes	165
VIII.2.2. Evolution des barycentres	167
VIII.2.3. Séparation en deux populations	167
VIII.3. Comparaison des isothermes en utilisant la méthode des barycentres	169

---

VIII.3.1. Relation structure – quantité d'eau	169
VIII.3.2. Comparaison des évolutions en deux types d'eau en fonction de P/P <sub>0</sub>	173
VIII.4. Application à la bentonite MX-80	175
<b>IX. Conclusions et perspectives</b>	<b>177</b>
<b>X. Références bibliographiques</b>	<b>183</b>
<b>XI. Annexes</b>	<b>A1</b>
XI.1. Diffraction des rayons X (DRX) à humidité contrôlée (LEM)	A3
XI.2. Gravimétrie d'adsorption d'eau (LEM)	A3
XI.3. Analyse thermique à vitesse contrôlée	A3
XI.4. Diffraction des neutrons à humidité contrôlée (ILL)	A4
XI.5. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	A4
XI.6. Protocole d'échange des cations compensateurs	A5
XI.7. Simulation grand canonique Monte Carlo (GCMC) (CRMD)	A6
XI.7.1. Description de la méthode	A6
XI.7.2. Représentation visuelle des configurations GCMC	A8
XI.8. Table des illustrations et des tableaux	A9
XI.9. Article accepté à American Mineralogist	A18
XI.10. Article soumis à Journal of Physical Chemistry B	A32

# Introduction

page intentionnellement blanche

## Introduction

La loi du 30 décembre 1991 a défini trois voies de recherche complémentaires pour trouver une solution de gestion à très long terme des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (HAVL). L'esprit de cette loi est de permettre une large exploration des solutions en respectant deux lignes de conduite qui sont la protection de la nature, de l'environnement et de la santé, et la prise en considération des générations futures. L'un des axes de recherche concerne l'étude du stockage en formations géologiques profondes. L'objectif est de fournir tous les éléments permettant d'évaluer la faisabilité d'un stockage en formation argileuse profonde. Cela revient à confronter des concepts de stockage théoriques aux conditions particulières rencontrées dans les sites géologiques bien définis et d'en estimer la sûreté à très long terme. Les concepts de stockage étudiés reposent sur un principe de barrières multiples comprenant le colis de déchets (le déchet et le matériau qui le stabilise dans un emballage adéquat), la « barrière ouvragée » qui est interposée entre le colis de déchets et la roche, et la barrière géologique qui est la roche elle-même. Les caractéristiques du site sont étudiées en premier lieu à partir de la surface, puis dans un second temps *in situ*, en laboratoire de recherche souterrain.

Dans le cadre de ces recherches, l'Andra mène un programme d'acquisition de connaissances sur le milieu géologique argileux. Ce programme propose de consolider les connaissances déjà acquises sur le sous-sol et les phénomènes qui l'affectent, et de vérifier la pertinence des modèles obtenus en amont grâce aux outils informatiques. Pour étudier la sûreté du stockage, des scénarii sont élaborés, notamment sous des hypothèses dites pessimistes pour comprendre, par exemple, quel serait le comportement des radioéléments en cas de défaut de scellement d'une alvéole, cavité contenant les colis de déchets.

Pour évaluer les capacités de confinement de la barrière géologique, l'eau joue un rôle majeur dans l'évolution à long terme d'un éventuel stockage. Sur une dizaine de milliers d'année, elle pourrait en effet corroder les conteneurs, dissoudre les éléments radioactifs, puis les disperser. Il est donc important de comprendre et prévoir comment les éléments radioactifs peuvent se déplacer, « migrer », dans l'eau de la couche argileuse. Un élément dissous peut être emmené par diffusion en suivant un gradient de concentration et/ou par convection en suivant le mouvement de l'eau. Ainsi, la disponibilité et la mobilité de l'eau dans les argiles doivent être connues. De plus, le statut de l'eau dans un milieu poreux particulier conditionne l'interprétation d'expériences d'altération géochimique, de rétention et de thermo – hydro – mécanique (THM). De même, les modélisations géochimiques devraient bénéficier de la connaissance du comportement physico-chimique de l'eau dans les ouvrages en argiles de forte densité : notion « d'eau libre » et « d'eau

liée », porosité « géochimique ». Pour répondre aux préoccupations reliées à la diffusion des polluants à travers des milieux poreux, il est fondamental de décrire correctement les états de l'eau, vecteur des transports.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'intéresse à des milieux dans lesquels l'eau ne peut pas être considérée comme majoritairement en phase liquide. C'est-à-dire des milieux dans lesquels les molécules d'eau sont confinées dans des espaces dont au moins une dimension est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans cette définition entrent des solides non déformables poreux aussi bien que des systèmes gonflants, tels que les bentonites envisagées en vue du stockage en formation argileuse profonde. Le gonflement des smectites, par exemple extraites de bentonites, en présence d'eau est un problème relativement ancien. Dès 1954, Norrish montre l'existence de deux régimes d'hydratation dans son article « the swelling of montmorillonite » (Norrish, 1954) : le premier régime révèle un gonflement dépendant du potentiel chimique de l'eau de manière non linéaire ; il s'agit du gonflement cristallin qui apparaît lors de l'équilibre montmorillonite – vapeur d'eau. Le second régime d'hydratation a lieu à plus fort potentiel chimique de l'eau. Dans cette zone, le gonflement est proportionnel au potentiel ; il s'agit du gonflement osmotique. Notre étude s'intéresse uniquement au régime de gonflement cristallin en accord avec les humidités relatives faibles mesurées dans les formations argileuses profondes. L'eau est alors considérée comme confinée dans la matrice d'argile ; ceci a notamment pour conséquence de perturber les propriétés macroscopiques classiques d'acido - basicité, d'échange d'ions, de solvation d'espèces chargées ou non, d'oxydoréduction et d'adsorption - désorption aux surfaces (par exemple, Guillaume, 2002).

Une meilleure compréhension de ces équilibres dans de tels systèmes nécessite des approches à l'échelle moléculaire. Les compétences et les métiers en physico-chimie, notamment en spectroscopies moléculaires, acquis au sein de l'équipe de Chimie et Spectrochimie des Interfaces du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) ont déjà permis d'atteindre un tel objectif pour des solides de composition simple tels que des silices amorphes, des hydroxydes lamellaires d'aluminium et de zinc (Humbert, 1991 ; Phambu, 1996 ; Carteret, 1999 ; Merlin, 1999). Susceptible d'interagir avec des sites spécifiques, l'eau est aussi une excellente sonde moléculaire pour révéler des hétérogénéités à l'échelle nanométrique d'une surface d'un solide. Deux des dernières thèses de l'équipe ont permis de développer des systèmes expérimentaux couplant spectrométries vibrationnelles infrarouge et/ou Raman à des mesures d'isothermes d'adsorption d'eau ou d'humidité relative (Carteret, 1999 ; Merlin, 1999). La spectrométrie infrarouge permet de qualifier et de quantifier les différentes structures de l'eau

adsorbée dans le milieu poreux et d'identifier les sites d'adsorption (Carteret, 1999). Parallèlement, les changements structuraux induits par l'eau adsorbée sont suivis par spectroscopie de diffusion Raman (Merlin, 1999). L'étude concomitante des spectres de vibration de l'eau et des espèces de surface fournit une vision des structures créées ou annihilées lors des processus d'hydratation.

Afin de compléter et de consolider nos interprétations spectroscopiques à l'échelle moléculaire du problème, nous avons décidé de nous appuyer sur une collaboration avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) pour leur approche macroscopique et thermodynamique des matériaux argileux. La structure des couches d'eau superficielles aux interfaces solide - vapeur sont étudiées depuis de nombreuses années en raison de leur importance sur les phénomènes d'adsorption et de transfert. Les études actuelles et passées portent sur des argiles naturelles et synthétiques (Bérend, 1991 ; Villieras, 1991 ; Pelletier, 1999 ; Vantelon, 2001), des silicates lamellaires (Eypert-Blaison, 2001) et des hydrotalcites (Defontaine, 2004). Les aspects quantitatifs et énergétiques de l'adsorption d'eau (gravimétrie d'adsorption d'eau et analyses thermiques), l'évolution structurale des matériaux (diffraction des rayons X et diffraction de neutrons (ILL) sous pression de vapeur d'eau contrôlée) et l'analyse des populations d'eau par spectroscopie moyen infrarouge sont étudiés conjointement.

Le but de ce projet est d'étendre les études antérieures des matériaux relativement simples (silices, hydroxydes d'aluminium et de zinc) à des systèmes plus complexes et plus proches de ceux rencontrés dans les barrières ouvragées. Il est à noter que ceci implique une connaissance non seulement des états de l'eau mais aussi des hétérogénéités des surfaces minérales accessibles à l'eau. Afin d'extraire les paramètres pertinents à la description des phénomènes d'hydratation - déshydratation dans les argiles, nous avons choisi d'avoir, dans un premier temps, un matériau aux paramètres physico-chimiques contrôlés. Les saponites de synthèse,  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{z+}_{x/z}$ , ont été sélectionnées parce que leur composition cristallographique est rigoureusement contrôlée, et leur charge  $x$  peut être modulée lors de la synthèse afin de couvrir un large domaine (saponites de basses et hautes charges, i.e. 0,3 à 0,7 par demi-maille). Nous avons réalisé des expériences de synthèse de saponites après avoir mené une revue bibliographique. Cependant, les expériences n'ayant abouti qu'à des matériaux non cristallisés, nous avons confié ces synthèses à un spécialiste, J.-L. Robert de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. La montmorillonite naturelle, extraite de la MX-80 étudiée dans les programmes en cours de l'Andra, a pu ensuite être étudiée en se référant aux études approfondies des saponites.

Dans un premier temps, nous exposons une revue bibliographique non exhaustive des études antérieures se rapportant aux différents états de l'eau par spectroscopies vibrationnelles (chapitre

II). Puis, nous détaillons l'originalité de notre approche par spectroscopie vibrationnelle : un dispositif permettant de suivre quantitativement et spectralement l'isotherme d'adsorption d'eau par spectroscopie infrarouge et Raman a été mis au point pour ce projet (chapitre III). Ensuite, l'étude pluridisciplinaire de la saponite 0,7 Na nous permet d'aboutir aux mécanismes d'hydratation par la mise en évidence des différents sites d'adsorption de l'eau (chapitre IV). Grâce à l'analyse de plusieurs saponites aux charges et cations interfoliaires monovalents différents, nous présentons l'influence de ces paramètres sur l'hydratation (chapitre V). Après avoir maîtrisé les interactions eau – saponites en fonction du taux d'hydratation et de paramètres de synthèse des échantillons (charge et nature du cation), nous avons abordé un échantillon de bentonite naturelle MX-80. Nous mettons notamment en avant le rôle et l'importance des hétérogénéités de composition présentés par la montmorillonite à l'échelle des moyens d'investigation utilisés (chapitre VI). Puis, une brève étude de l'hydratation à 80°C nous permet de mettre en évidence le comportement très différent des saponites vis-à-vis de l'eau lorsque la température augmente, sans avoir pu toutefois l'expliquer (chapitre VII). Enfin, grâce aux nombreuses données spectroscopiques et à une analyse originale des spectres, nous présentons une étude qualitative et quantitative de l'eau dans les différents matériaux lamellaires rencontrés au cours de cette étude (chapitre VIII).

Descriptions des états de l'eau aux interfaces  
et en milieux confinés par spectrométries  
vibrationnelles dans les travaux antérieurs

<b>II.1. LA MOLÉCULE D'EAU ET LES STRUCTURES DE SES PHASES PURES.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2. SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES DE LA MOLÉCULE D'EAU DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES.....</b>	<b>13</b>
<b>II.3. INTERFACE ET MILIEUX AQUEUX .....</b>	<b>19</b>
<b>II.4. EN MILIEUX POREUX ET/OU CONFINÉS .....</b>	<b>21</b>

## II. Descriptions des états de l'eau aux interfaces et en milieux confinés par spectrométries vibrationnelles dans les travaux antérieurs

Les états de l'eau moléculaire dans des environnements confinés, comme des pores, des structures lamellaires ou encore des membranes organiques sont relativement complexes car des phénomènes interfaciaux sont mis en jeu. Dans un premier temps, pour se familiariser avec la nature des molécules d'eau, nous pouvons nous référer aux états usuellement rencontrés comme la vapeur, le liquide pur ou les formes cristallines de la glace ou encore des solutions aqueuses plus ou moins chargées en électrolytes organiques ou inorganiques. Ces différents états où la molécule d'eau est rencontrée sont, pour certains, parfaitement décrits mais, pour d'autres, de nombreuses questions se posent encore, bien que s'agissant de systèmes courants pour l'homme. Dans ce chapitre, nous abordons brièvement quelques notions et descriptions de l'eau moléculaire pure. Ensuite, des études de systèmes où l'eau est perturbée par l'environnement sont présentées : solutions aqueuses et interfaces. Enfin, nous établissons un état des lieux des connaissances sur l'eau dans des milieux confinés.

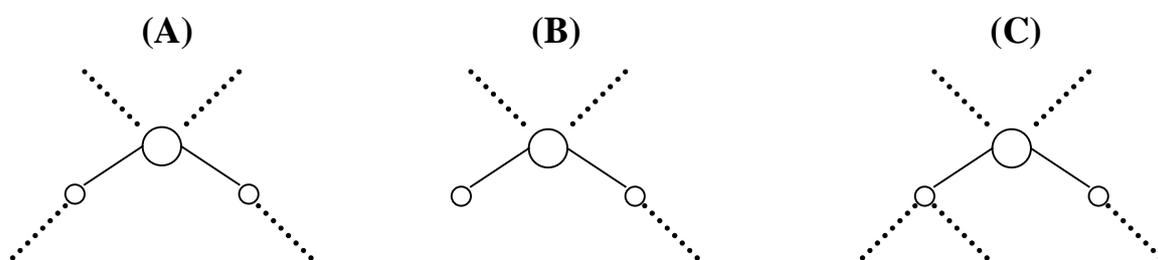
### II.1. La molécule d'eau et les structures de ses phases pures

La structure de la molécule d'eau isolée dans son état d'équilibre était résolue en 1956 par Benedict par l'étude du spectre d'absorption moyen infrarouge de rotation - vibration de l'eau vapeur sous sa forme hydrogénée ou deutérée (Benedict *et al.*, 1956). La molécule de symétrie  $C_{2v}$  avec ses deux liaisons O-H de 0,9572 Å formant un angle de 104,523° est caractérisée par un moment dipolaire de 1,83 Debye, très élevé compte tenu de la taille de la molécule. Ces caractéristiques physico-chimiques moléculaires intrinsèques expliquent les propriétés de l'état liquide, en particulier son fort pouvoir dissociant (constante diélectrique permanente de 78,5). Cependant cette molécule apparemment si simple et si courante, en phase condensée, présente des comportements inhabituels par rapport à d'autres corps purs en phase liquide ou solide. Ces comportements proviennent en partie de la capacité des molécules d'eau à être donneuses de deux liaisons hydrogène et accepteuses en même temps de deux liaisons hydrogène. Ainsi, l'eau possède d'exceptionnelles facilités à établir un grand nombre de réseaux en trois dimensions dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Cette capacité est révélée notamment par la structure cristalline de la glace de type I, où chaque atome d'oxygène se retrouve au centre d'un

page intentionnellement blanche

tétraèdre recevant deux liaisons hydrogène et pointant ses deux liaisons chimiques O-H vers deux atomes d'oxygène des molécules voisines. Dans cet arrangement cristallin, les distances O-H deviennent 1,01 Å et 1,75 Å respectivement pour les liaisons chimiques et les liaisons hydrogène avec une distance O-O voisine de 2,76 Å (Eisenberg and Kauzmann, 1969 ; Stillinger, 1980). En phase liquide, les molécules d'eau ont la capacité de changer rapidement de configuration de réseau de liaison hydrogène. Ce comportement structural quelque peu versatile aux échelles supramoléculaires a des conséquences aux niveaux de la diffusion moléculaire, de la viscosité, de la capacité calorifique, etc., du fluide eau.

Depuis une quarantaine d'années, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont tenté de résoudre les propriétés structurales de la phase liquide (Morgan and Warren, 1938 ; Frank and Wen, 1957 ; Rahman and Stillinger, 1971 ; Narten and Levy, 1972 ; Walrafen, 1972 ; Hasted, 1974 ; Hendricks *et al.*, 1974 ; Wood, 1979 ; Stanley and Teixeira, 1980 ; Stillinger, 1980 ; Bosio *et al.*, 1981, 1983 ; Ohtomo *et al.*, 1981 ; Stanley *et al.*, 1981 ; Gibson and Dore, 1983 ; Bertolini *et al.*, 1985 ; Teixeira *et al.*, 1985 ; Chen and Teixeira, 1986 ; Ohmine and Tanaka, 1993 ; Svishchev and Kusalik, 1993 ; Teixeira, 1993 ; Bellissent-Funel *et al.*, 1995 ; Maréchal, 1996 ; Duan *et al.*, 1995 ; Mizoguchi *et al.*, 1998 ; Chialvo *et al.*, 2000 ; Dore, 2000 ; Luzar, 2000 ; Michot *et al.*, 2002). Les premières méthodes expérimentales à avoir décrit cette phase dérivent des techniques de diffraction et diffusion des rayons X et des neutrons. Les rayons X, essentiellement sensibles aux atomes d'oxygène dans ce système, ont d'abord prouvé que les atomes d'oxygène restent dans des environnements tétraédriques proches de ceux rencontrés en phase solide (cristal ou amorphe) (Morgan and Warren, 1938 ; Narten and Levy, 1972 ; Michot *et al.*, 2002). Des travaux complémentaires ont montré également que la température n'a que très peu d'effet sur les configurations entre premiers voisins d'atomes d'oxygène. Les effets ne sont perceptibles que sur les deuxièmes voisins, se traduisant par des évolutions des corrélations angulaires dépendantes de la température. Les interprétations des expériences de diffusion X aux petits angles montreraient la présence de petits agrégats (Hendricks *et al.*, 1974 ; Bosio *et al.*, 1981 ; Michot *et al.*, 2002). Les approches expérimentales de diffraction de neutrons sur l'eau lourde aboutissent également au même type d'interprétation en terme d'arrangements moléculaires (Hendricks *et al.*, 1974 ; Bosio *et al.*, 1981 ; Michot *et al.*, 2002) ; ces arrangements respectent d'autant plus la symétrie tétraédrique du réseau que la température est basse améliorant les corrélations angulaires. Les modèles analytiques ou numériques proposés depuis le travail initiateur de Bernal et Fowler en 1933 (Bernal and Fowler, 1933), ont évolué pour s'ajuster de mieux en mieux à la qualité grandissante au fil des années des résultats expérimentaux, allant de modèles à continuum désordonné dans les décennies 70 et 80 vers des modèles actuellement en faveur de systèmes constitués de petits agrégats,



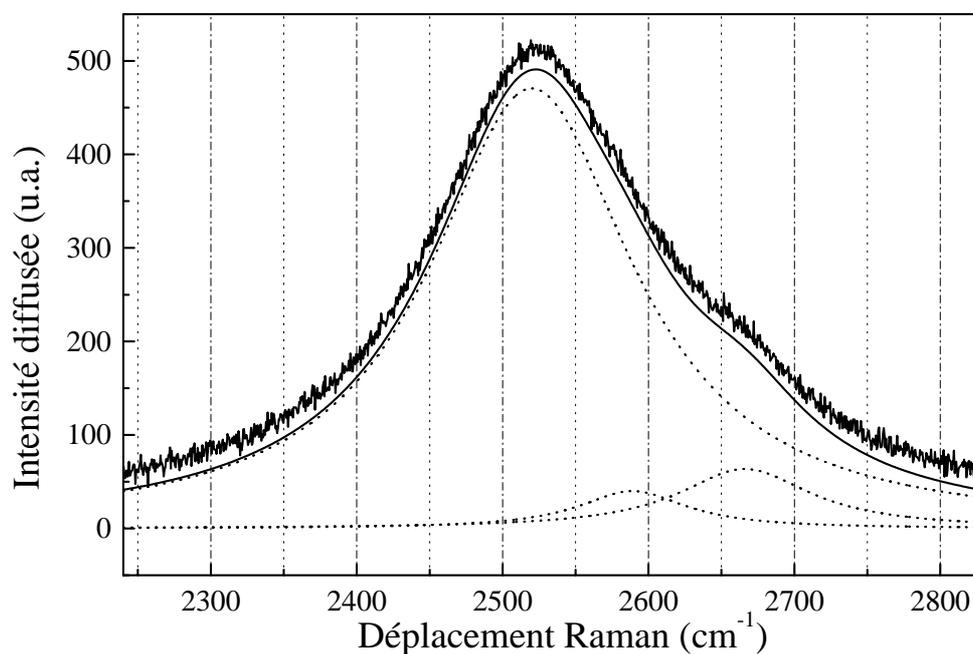
**Figure II.-1 : trois possibilités d'environnement local d'une molécule d'eau en phase liquide, où la symétrie et les perturbations des atomes d'hydrogène sont très différentes. (A) : conservation de la symétrie  $C_{2v}$  où les deux atomes d'hydrogène sont identiques, complexe 1,2. (B) : symétrie brisée où un atome d'hydrogène fortement engagé, complexe 1,1. (C) : symétrie brisée où un des deux atomes se trouve dans un système de liaisons hydrogène bifurquées, complexe 1,3.**

caractérisés par des temps de vie sub-picoseconde en équilibre les uns avec les autres et avec quelques molécules faiblement liées au reste du réseau par liaison hydrogène (Dougherty and Howard, 1998 ; Tanaka, 1999 ; Cho *et al.*, 2001 ; Chaplin ; Johnson). Dans ces clusters, les molécules d'eau liées par liaison hydrogène se retrouvent toujours engagées dans un réseau plus ou moins bien structuré de tétraèdres. Même si, historiquement, ce sont les techniques de diffusion des rayons X ou des neutrons qui ont permis d'établir les premières images des différentes structures de l'eau liquide à différentes échelles spatiales, les spectres vibrationnels, tant en absorption qu'en diffusion inélastique, sont également sensibles à ces structures et contiennent, via les fréquences et les profils spectraux, des informations sur ces structures locales à des échelles temporelles comprises entre la femtoseconde et le dixième de nanoseconde. Nous focaliserons notre attention sur la complémentarité des données ou des interprétations vibrationnelles présentées dans la littérature, sur les phases liquides contenant de l'eau, avec les autres données dynamiques et structurales fournies soit par les méthodes de diffusion, soit par l'autre spectroscopie moléculaire d'importance dans ce type de système, la résonance magnétique nucléaire (RMN).

## II.2. Spectroscopies vibrationnelles de la molécule d'eau dans les solutions aqueuses

Les trois modes normaux de vibration de la molécule d'eau isolée, deux symétriques et un asymétrique, caractérisés respectivement par les nombres d'onde des transitions fondamentales froides à 3657, 1595 et 3756  $\text{cm}^{-1}$  sont interprétables sur la base de coordonnées internes, comme respectivement le mouvement en phase des élongations des deux liaisons O-H (noté  $\nu_s$  ou  $\nu_1$ ), du mouvement de déformation angulaire H-O-H (noté  $\delta$  ou  $\nu_2$ ) et du mouvement en antiphase des élongations O-H ( $\nu_{as}$  ou  $\nu_3$ ).

Le passage à l'état liquide des molécules d'eau perturbe à plusieurs niveaux ces modes vibrationnels : symétrie et forces des liaisons chimiques, essentiellement par le réseau de liaison hydrogène. Plusieurs environnements pour les molécules d'eau sont rendus possibles par cet état liquide particulier (Figure II.-1). Les quelques configurations envisagées en Figure II.-1 présentent à la fois la complexité et la richesse des spectres vibrationnels pour suivre et comprendre le réseau de liaison hydrogène. Il est en effet difficile de relier simplement un nombre d'onde à la force de la liaison hydrogène. Pour préciser ce point, nous allons comparer deux situations extrêmes. Considérons d'abord le cas (A), où la molécule possède toujours une symétrie  $C_{2v}$  avec deux atomes H engagés dans des liaisons hydrogène équivalentes ; il est attendu que les deux liaisons O-H soient plus faibles que celles rencontrées pour l'eau en phase vapeur. Les modes d'élongation vont alors se caractériser par des nombres d'onde plus faibles en respectant cependant la symétrie locale ; ainsi



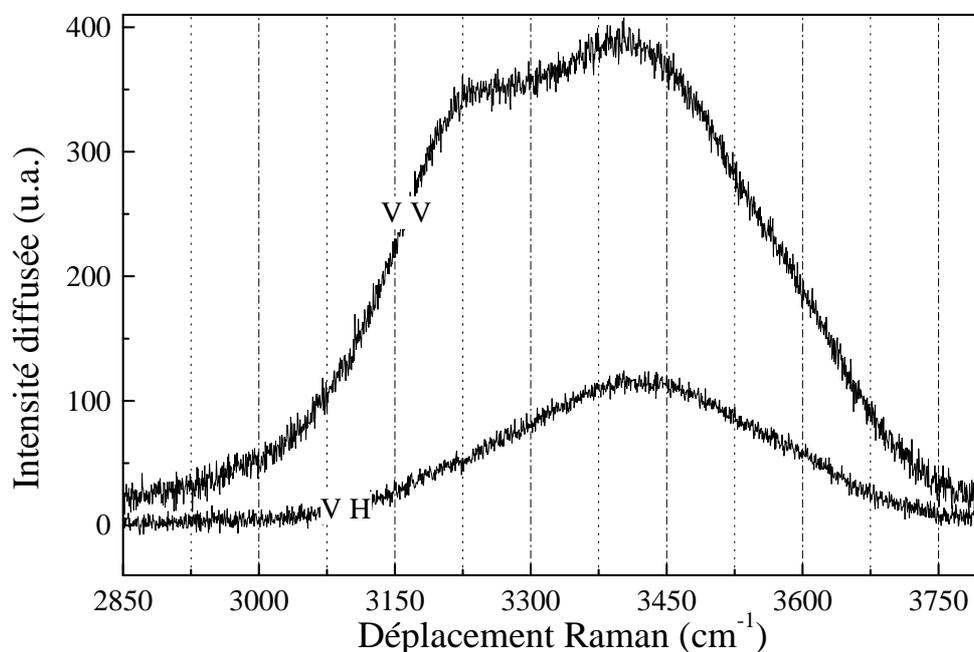
**Figure II.-2 : spectre Raman d'une solution aqueuse composée d'une fraction molaire initiale de 0,02 en eau lourde : molécules HOD diluées dans une solution de H<sub>2</sub>O. En pointillés, décomposition en trois gaussiennes à 2520, 2589 et 2666 cm<sup>-1</sup> de largeurs à mi-hauteur respectives 170, 90 et 110 cm<sup>-1</sup>.**

ces molécules possèdent un mode symétrique et un mode asymétrique avec deux nombres d'onde propres à chacun de ces modes. Si nous considérons maintenant le cas (B), à nouveau, deux nombres d'onde caractérisent cet état mais cette fois l'un des deux caractérise directement l'effet de la liaison hydrogène et l'autre simplement une liaison O-H dans un milieu diélectrique. La comparaison de ces deux cas nous montre, que c'est soit un nombre d'onde moyen des deux modes qui nous renseigne sur l'effet de la liaison hydrogène soit qu'il s'agit de considérer le nombre d'onde le plus faible. De plus, l'état liquide fait coexister plusieurs complexes intermédiaires permettant de passer de (A) à (B) ou à (C) ou encore à d'autres. Il est donc difficile d'exploiter directement les massifs de la région spectrale des élongations pour obtenir des informations sur le réseau de liaison hydrogène. De plus, il faut considérer les effets des résonances de Fermi sur les profils spectraux infrarouge et Raman entre les transitions harmoniques du mode de déformation et les fondamentales des modes symétriques d'élongation. Le mode de déformation vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  pourrait apparaître plus judicieux pour étudier la phase liquide ; le complexe (A) serait en effet caractérisé par un nombre d'onde plus élevé de ce mode que pour celui de la phase vapeur, pour (B) il en serait plus proche, tandis que pour (C) il serait intermédiaire. Cependant l'effet sur les nombres d'onde de ce mode de déformation n'est pas suffisant pour disperser les valeurs sur une grande plage spectrale. La phase liquide présente en conséquence un signal symétrique simple et relativement fin (quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ ) ne permettant pas une décomposition simple en sous distributions.

Pour contourner une partie de cette complexité sans perdre l'information sur les liaisons hydrogène, il faudrait découpler mécaniquement les élongations des deux O-H en "dissymétrisant" la molécule sans lui changer ses propriétés physiques essentielles. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, il semble raisonnable qu'une approche soit donnée en considérant les molécules d'eau de type HOD diluées dans l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . La masse multipliée par deux d'un des deux atomes annule la notion de mode symétrique et asymétrique, il n'existe plus qu'un mode d'élongation O-H, entre  $3000$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  et un mode d'élongation O-D entre  $2200$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ . A dilution faible, les spectres infrarouge ou Raman des zones caractéristiques des modes impliquant O-D contiennent les informations physico-chimiques recherchées. HOD constitue alors une forme de molécule sonde du milieu (Wiafe and Bansil, 1983). Par exemple, la Figure II.-2 donne un spectre Raman de la zone d'élongation O-D d'une solution aqueuse contenant une fraction molaire initiale de 0,02 en  $\text{D}_2\text{O}$ . Le profil spectral est relativement simple ; le massif centré à environ  $2520\text{ cm}^{-1}$  de largeur  $170\text{ cm}^{-1}$  est accompagné d'un épaulement vers  $2670\text{ cm}^{-1}$ . Si l'on décompose ce massif en bandes symétriques, le meilleur résultat est obtenu avec trois bandes respectivement à  $2520$ ,  $2590$  et  $2666\text{ cm}^{-1}$ . Rull obtient les mêmes résultats et les interprète de la manière suivante (Rull, 2002) : la distribution

	Complexe 1,2 H <sub>2</sub> O / HMPT <sup>#</sup>	Complexe 1,1 HOD / HMPT <sup>#</sup>	Complexe 1,1 HOH / OH <sub>2</sub> Ar <sup>##</sup>	H <sub>2</sub> O / CCl <sub>4</sub> <sup>#</sup>	HOD / CCl <sub>4</sub> <sup>#</sup>	Complexe 1,1 HOH / HMPT <sup>#</sup>
v <sub>1</sub>	3455	2500 (D) 3387 (H)	3575	3619	2694 (D)	3385
v <sub>2</sub>	1655	1400	1611	1615	1405	1630
v <sub>3</sub>	3501	3676 (H) 2705 (D)	3710	3710	3665 (H)	3685

**Tableau II.-1 : nombres d'onde des transitions fondamentales froides correspondant aux molécules d'eau H<sub>2</sub>O ou HOD engagées dans différents complexes sous différentes perturbations. <sup>#</sup> extraits de Burneau, 1973 et <sup>##</sup> extraits de Ayers and Pullin, 1976.**



**Figure II.-3 : spectres de diffusion Raman de H<sub>2</sub>O en polarisations VV et VH (excitation – collection, polarisation Verticale ou Horizontale)**

centrée sur  $2520\text{ cm}^{-1}$  correspond aux complexes (A), les complexes de type (C) seraient caractérisés par la faible composante à  $2590\text{ cm}^{-1}$  tandis que les configurations (B) donneraient le signal à haut nombre d'onde à  $2666\text{ cm}^{-1}$ . Ce type de profil et de décomposition sont quasiment reproduits en spectroscopie d'absorption infrarouge (Clarke and Glew, 1972). Même si la décomposition précédente reste discutable sur la composante interprétée en terme de liaisons hydrogène bifurquées, elle est cependant cohérente avec la proposition déjà ancienne de Giguère (Giguère, 1984) sur la base de la diffraction des rayons X, qui suggérait la présence d'une population de molécules d'eau dont un des atomes d'hydrogène était engagé dans deux liaisons hydrogène avec des distances caractéristiques O...H de  $2,3\text{ \AA}$ . En revanche, l'interprétation des profils spectraux Raman dans la région des élongations O-H de l'eau liquide de Giguère, notamment d'attribuer le massif à  $3420\text{ cm}^{-1}$  à cette population de molécules bifurquées, est discutable au vu de ce que montre la Figure II.-2 ou de ce que montre Rull sur le spectre de  $\text{H}_2\text{O}$  dilué dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Le signal à  $3420\text{ cm}^{-1}$  pour HOD dilué dans  $\text{D}_2\text{O}$  (équivalent à celui de  $2520\text{ cm}^{-1}$  pour les OD précédents) correspond clairement au mode d'élongation OH de molécules de type (A). Le passage à l'interprétation du spectre de l'eau pure  $\text{H}_2\text{O}$  n'est pas immédiat puisque, par exemple, dans le complexe (A) deux modes, l'un symétrique et l'autre antisymétrique, apparaissent avec des nombres d'onde plus ou moins rapprochés en fonction de la force des interactions de type liaison hydrogène. Pour résoudre le problème, il est possible de se référer aux complexes que l'on rencontre avec la molécule d'eau dans d'autres systèmes comme les dimères,  $\text{H}_2\text{O}$  - accepteur de proton, en matrice d'argon ou de solvant (Tableau II.-1). L'examen des nombres d'onde, des spectres des systèmes HOD dilués et également des profils spectraux Raman polarisé et dépolarisé (Crupi, 2000) permet de décrire le massif de diffusion Raman (Figure II.-3) dans la gamme des élongations OH. La large composante présente à  $3210\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à des modes symétriques (avec une importante extinction en passant de la polarisation VV à VH) et asymétriques proches en nombre d'onde parce que fortement perturbés par des liaisons hydrogène, d'une population de molécules d'eau en structure très proche localement de la glace, où le réseau tétraédrique des atomes d'oxygène serait conservé. Les composantes à plus haut nombre d'onde seraient quant à elles attribuées à une structure plus relâchée ou distordue avec la perte de la symétrie de réseau tétraédrique, avec des liaisons hydrogène plus faibles. Ceci permettrait d'observer une plus grande séparation entre les nombres d'onde des modes symétrique et asymétrique voire même de distinguer des molécules d'eau dont au moins un des deux OH seraient libres (comme observé pour les molécules HOD).

Les spectres de vibration dans le domaine spectral compris entre 0 et  $20\text{ cm}^{-1}$  contiennent des informations dynamiques relatives aux corrélations des mouvements collectifs d'orientation sur

des échelles de temps allant de la femtoseconde à la centaine de picosecondes (Alvarez *et al.*, 1991). La zone spectrale allant d'environ 20 à 500  $\text{cm}^{-1}$  est plutôt reliée aux mouvements vibrationnels intermoléculaires ou « de translation restreinte » (Crupi, 2000) d'élongations et de déformation des interactions HOH---OH<sub>2</sub>, de liaisons hydrogène. Ces modes de vibration collectifs sont également appelés librations. La première région que l'on peut atteindre en spectroscopie Raman avec des spectromètres de très fine résolution spectrale (inférieure à 0,1  $\text{cm}^{-1}$ ) demande d'ajuster les profils enregistrés par des fonctions de Havriliak-Negami à trois paramètres à déterminer. Ces paramètres donnent accès aux temps de relaxation des mouvements collectifs ainsi qu'à leurs distributions (Crupi, 2000). Même si les paramètres calculés peuvent être discutables dans l'absolu, puisque l'univocité des résultats n'est pas démontrée dans les procédures d'ajustement, notamment en raison du poids du rapport signal/bruit dans ces ajustements, il est intéressant de suivre leurs évolutions en fonction de paramètres physico-chimiques comme la température, la pression, la force ionique, la présence d'interfaces, etc.. Nous pouvons donc dire que cette région spectrale a été décrite pour l'eau pure davantage pour coller aux descriptions données à partir des expériences de diffusion X ou de neutron ou encore de diélectricité que pour apporter des informations originales ; en revanche, elle a été beaucoup plus importante pour décrire les états de l'eau dans des milieux confinés (Crupi, 2000). Le deuxième domaine entre 20 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , facilement accessible avec un spectromètre Raman dispersif classique, présente deux bandes centrées à 50-60 et 170  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées respectivement aux déformations d'angle et aux élongations des liaisons hydrogène. Ces deux signaux corrigés des facteurs thermodynamiques statistiques sont représentatifs du terme imaginaire de la susceptibilité « dynamique » (Mizoguchi *et al.*, 1992). Le comportement tant en nombre d'onde qu'en largeur à mi-hauteur de ces signaux avec la température sont interprétés (Walrafen, 1964 ; Agmon, 1996 ; Mizoguchi *et al.*, 1998) comme des petits clusters de pentamères de molécules d'eau en coordination tétraédrique qui se relâchent puis se détruisent avec une augmentation de la température. Les temps de relaxation estimés à partir de modèle de type Cole-Cole (Mizoguchi *et al.*, 1998) pour des solutions à des températures supérieures à 280K, sont de l'ordre d'une centaine de femtosecondes. Notons que des modes collectifs sont également visibles dans le domaine de l'infrarouge. Récemment, Bouteiller et Perchard ont calculé qu'il existait 29 transitions vibrationnelles entre 50 et 9000  $\text{cm}^{-1}$  relatives aux modes intramoléculaires d'un dimère de molécules d'eau (Bouteiller and Perchard, 2004). Notamment, dans la région des basses fréquences, leurs calculs confirmés par des mesures en matrices de néon à 4 K annoncent, entre autres, les nombres d'onde suivants : 93, 115, 123, 311 et 523  $\text{cm}^{-1}$ . Grâce au développement d'un laser lointain infrarouge pulsé, Keutsch *et al.* résolvent plusieurs composantes spectrales, dans de l'eau liquide, attribuées à des modes de libration entre 515 et 528  $\text{cm}^{-1}$  (Keutsch *et al.*, 2001).

Ces interprétations des résultats de spectroscopie classique dans le domaine des basses fréquences passent toujours par un ajustement des profils expérimentaux à l'aide de courbes provenant de modèles physiques construits dans le domaine temporel. Souvent à cause des rapports signaux sur bruit des spectres expérimentaux, ces ajustements ne semblent pas toujours uniques et laissent quelques incertitudes sur l'interprétation en terme de distribution et de dynamique. C'est pourquoi il est essentiel d'avoir des informations vibrationnelles directement dans le domaine temporel. Cependant pour atteindre ces domaines spectraux et temporels de quelques femtosecondes, il est nécessaire d'avoir des sources de lumière pulsées et accordables dans le domaine spectral. Ces exigences techniques n'ont pu être atteintes que dans la dernière décennie (Fayer, 2001). Il devient alors possible d'obtenir des renseignements dynamiques donnant accès aux différents temps de relaxation  $T_1$  ou  $T_2$  de manière directe sur des solutions aqueuses, par exemple avec des expériences d'écho (Asbury *et al.*, 2004). Les résultats de ce type de manipulations, parce que trop récents, ne seront pas discutés ici. Mais nous pouvons noter qu'ils semblent remettre en cause les différents modèles appliqués jusque là tant au point de vue relaxation que potentiel d'interaction intermoléculaire (Asbury *et al.*, 2004).

### II.3. Interface et milieux aqueux

Les spectroscopies de vibration sont également capables de décrire les molécules d'eau soit en tant que molécules de solvatation d'ions en solution soit aux interfaces solution/air et solution/solide. Dans le premier cas, les outils expérimentaux pour atteindre la description de l'évolution des réseaux de liaison hydrogène en présence d'ions restent les outils classiques discutés ci-dessus. De nouveau, l'utilisation d'une molécule sonde du milieu comme HOD, permet d'accéder à la redistribution des liaisons hydrogène (Rull, 2002). On retrouve le fait que plus un ion est polarisant (charge élevée pour un petit rayon) plus les molécules s'associent fortement à lui. Dans le cas d'ions très polarisants comme  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , un certain nombre de molécules d'eau s'organisent autour du cation via l'atome d'oxygène et créent des liaisons hydrogène plus fortes avec l'anion. Il y a alors un réseau intermoléculaire plus structuré que celui de l'eau pure qui se met en place ; par exemple pour une solution de NaCl, l'interprétation des spectres Raman de basses fréquences (Mizoguchi *et al.*, 1998) montre que les clusters de pentamères sont détruits ou réduits en taille, donnant des pentamères plus liés aux cations avec des temps de vie plus longs que ceux rencontrés en eau liquide pure (effet structurant du cation) et de plus beaucoup moins sensibles aux effets de température. Les spectres à plus haut nombre d'onde confirment cette tendance. Rull, pour une solution de LiCl, montre à l'aide du spectre de HOD que les configurations tétraédriques se distordent par l'action de  $\text{Li}^+$  gardant constant le nombre de

molécules en liaison hydrogène de force moyenne entre elles, diminuant en revanche les molécules en liaison hydrogène forte et augmentant celles dont un OH est quasiment libre (Rull, 2002). Dans ce cas, Rull observe également l'apparition de nouvelles molécules en liaison hydrogène avec l'anion  $\text{Cl}^-$ , tandis que cette nouvelle population disparaît quand  $\text{Cl}^-$  est remplacé par  $\text{ClO}_4^-$ . L'interprétation des profils spectraux à bas ou hauts nombres d'onde, permet en effet de classer les ions selon leur pouvoir polarisant, comme l'avait déjà fait Verrall à l'aide de spectres infrarouge de HOD en 1973 (Verrall, 1973). Cette structuration du réseau d'interactions intermoléculaires par les ions est reliée directement aux propriétés macroscopiques du liquide, puisqu'une solution aqueuse de LiCl est plus visqueuse qu'une solution de CsCl.

Les états de l'eau à l'interface solution-air en équilibre thermodynamique peuvent également être en partie décrits par l'étude de leurs spectres vibrationnels. La difficulté vient surtout de l'obtention expérimentale de ces spectres. Pour cela, il a fallu attendre que les spectroscopies d'optique non linéaire puissent étendre leur champ d'application à des interfaces autres que solide/gaz ou solide/liquide. Depuis 1999, de nombreux articles ont été publiés sur des interfaces liquide/gaz et dans le cadre de l'eau. Nous pouvons notamment citer l'équipe « Baldelli-Schnitzer » (Baldelli *et al.*, 1999 ; Schnitzer *et al.*, 1999, 2000). Du spectre vibrationnel de génération de fréquence somme de l'eau pure, trois signaux à 3700, 3400 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement attribués à des groupements hydroxyle libres de toute liaison hydrogène regardant la phase vapeur et des groupes de molécules d'eau en liaison hydrogène également partagée entre les deux OH ou forte avec un seul. La présence d'un sel en solution affecte surtout la quantité de groupements sans liaison hydrogène et ne perturbe que très faiblement les autres signaux (Baldelli *et al.*, 1999 ; Schnitzer *et al.*, 1999, 2000). En revanche, l'acidification du milieu change complètement les profils spectraux d'autant plus que l'anion accompagnant est dit « structurant ». Les signaux observés à plus bas nombre d'onde révèlent en effet des liaisons hydrogène plus fortes dispersées en moyenne, en terme de distance et d'angle intermoléculaires. Cette organisation est interprétée par les auteurs de ces travaux comme quelque chose d'analogue à une organisation en double couche électrique aux interfaces des molécules d'eau. Ce type d'interprétation est d'ailleurs assez proche de celle utilisée pour décrire par spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflection) les états de l'eau aux interfaces solution (ou vapeur)/ biomolécules chargées (Maréchal, 1996, 2003, 2004a, 2004b ; Jamroz and Maréchal, 2004). Les travaux de Maréchal montrent également l'importance de l'utilisation des spectres des molécules HOD diluées pour décrire les réseaux de liaisons hydrogène aux interfaces biomolécule-solution.

## II.4. En milieux poreux et/ou confinés

A la lecture de la liste non exhaustive des résultats que l'on peut obtenir par spectroscopies vibrationnelles sur les états physico-chimiques de l'eau en solution, il est facile d'imaginer qu'un certain nombre de paramètres concernant l'eau peuvent être obtenus aussi en milieu poreux ou confiné par ce même genre d'approche. Notons cependant que les interprétations sont d'autant plus pertinentes ou riches que les spectres obtenus font partie d'une approche pluridisciplinaire alliant par exemple ces spectroscopies à des analyses macroscopiques de type isothermes gravimétriques quand il s'agit de décrire une adsorption de la phase vapeur sur un solide (Merlin, 1999 ; Pelletier, 1999 ; Carteret, 1999 ; Eypert-Blaison, 2001) ou en alliant différentes spectroscopies pour atteindre différentes échelles temporelles et structurales de description, comme les spectroscopies RMN, mesures de relaxométrie, la diffusion inélastique ou élastique de neutrons, diffusion de rayons X. Les solides les plus approchés, où l'eau se retrouve en milieu confiné, sont souvent fondés sur des structures siliciques, soit des gels ou aérogels de silice soit des verres de silice poreux (Overloop and Gerven, 1993 ; Kinney *et al.*, 1993 ; Bogdan *et al.*, 1996 ; D'Espinose de la Caillerie *et al.*, 1997). Sans présenter l'ensemble des nombreux résultats obtenus depuis plus de cinquante ans, on peut résumer que les groupements Si-OH de surface - silanols aux interfaces - participent en le structurant au réseau de liaisons intermoléculaires des molécules d'eau (Humbert, 1991, 1995 ; Humbert *et al.*, 1992 ; Burneau *et al.*, 1990, 1997 ; Carteret, 1999). Quand un équilibre entre le solide et la phase vapeur est étudié, il faut noter que tous les silanols ne participent pas obligatoirement à ces réseaux : par exemple, jusqu'à 60 % d'humidité relative à température ambiante, un tiers environ des hydroxyles Si-OH d'une silice pyrogénique reste sans interaction avec des molécules d'eau, alors que ces états sont souvent décrits quantitativement (par gravimétrie d'adsorption, par exemple) comme des états double couche d'eau adsorbée (Humbert, 1991 ; Carteret, 1999). Les images données par les spectroscopies vibrationnelles de ce type d'état convergent vers une description où l'on trouve de petits agrégats de molécules adsorbées sur des sites de surface à deux ou trois silanols proches spatialement les uns des autres et pouvant structurer cette adsorption de quelques molécules, laissant les silanols de surface à quelques Angströms de ces sites libres de toute interaction. Les études Raman de basses fréquences vont également dans le même sens : les configurations proches de tétraèdres ne peuvent être envisagées et les réseaux sous forme de clusters de petits polymères ne sont plus évidents (Crupi, 2000). De plus, l'étude dynamique de ces signaux révèle : (i) des temps de vie de liaison hydrogène bien plus long que ceux observés en solution, (multipliés par 10 sur des silices hydroxylées), (ii) une frustration importante des mouvements de réorientation en accord avec une forme de piégeage des molécules d'eau sur

des sites localisés en accord avec les études de relaxométrie de Delville (Delville, 1995) ou celles de diffusion de neutrons (Teixeira *et al.*, 1985, 1997).

En ce qui concerne les milieux lamellaires à base d'oxyde-hydroxyde de silicium, d'aluminium et de magnésium, notamment les argiles, on peut également citer un grand nombre de travaux publiés en spectroscopies vibrationnelles depuis le travail fondateur de Farmer de 1966 (Farmer and Mortland, 1966 ; Farmer and Russel, 1971), dont on peut trouver des synthèses dans quelques articles de revue (Sposito and Prost, 1982 ; Newman, 1987 ; Güven, 1992). Il faut distinguer deux types de comportement du solide vis-à-vis de l'eau sorbée :

- dans le premier cas, la surface accessible aux molécules présente des groupements hydroxyles protonables et parfois échangeables, cas par exemple de la structure magadiite (Eypert-Blaison, 2001) où l'on retrouve, en spectroscopies vibrationnelles, certaines analogies avec les solides siliceux précédents complétées d'un comportement de type solvation des ions présents en interfoliaire,
- le deuxième cas est celui des argiles plus communes où les hydroxyles de structure sont moins voire pas accessibles aux molécules d'eau de l'espace interfoliaire. Dans ces structures, les spectroscopies vibrationnelles montrent que ce sont les cations qui jouent le rôle prépondérant de structuration de l'eau. L'étude du mode de déformation d'angle indique que les molécules d'eau se composent d'une première famille de molécules sorbées sur le cation par leur atome d'oxygène dont les hydrogènes sont quasiment libres de liaison hydrogène à faible humidité relative (Johnston *et al.*, 1972) et d'une deuxième famille proche (par ses spectres infrarouge de haute fréquence correspondant aux élongations O-H et aux déformations) de celle rencontrée dans les solutions aqueuses salines. On peut en revanche noter que la littérature manque d'analyse spectrale de type dynamique parce qu'il n'a pas été encore possible d'atteindre les basses fréquences de ce type d'échantillon pour des raisons certainement dues aux faits que ces échantillons « naturels » contiennent toujours des impuretés qui nuisent gravement aux qualités spectrales de diffusion inélastique de la lumière. Les seules données dynamiques viennent pour l'essentiel de mesures de relaxométrie, de  $^2\text{H}$  RMN (Delville *et al.*, 1991 ; Grandjean and Laszlo, 1995 ; Weiss, 1996) ou de RMN  $^1\text{H}$  (Delville and Letellier, 1995) qui, par la mesure du temps de relaxation  $T_1$  suggère une diffusion en deux dimensions des molécules avec des temps de résidence en surface du feuillet de l'ordre de la  $\mu$  seconde, ou encore d'expériences d'écho de spin de neutrons (Swenson, *et al.*, 2001).

Notons de plus que les différents états vibrationnels que l'on peut alors trouver pour les molécules d'eau, en milieu confiné, font que non seulement les massifs des élongations OH ne sont pas simples à interpréter de manière qualitative, sans l'aide d'autres techniques, mais que de plus ils ne sont absolument pas exploitables quantitativement en raison d'une trop grande dépendance du moment de transition infrarouge (ou de l'absorptivité molaire) avec la nature du cation (Poinsignon *et al.*, 1978) et avec les forces des liaisons hydrogène intermoléculaires (Joesten and Schaad, 1974 ; Carteret, 1999). Les bandes de déformation sont moins sensibles à ces paramètres mais elles ont la malchance de correspondre en nombre d'onde à des modes harmoniques ou de combinaison de vibration du réseau siliceux les rendant pas très simples à utiliser même pour une analyse qualitative. Le proche infrarouge où l'on observe soit les combinaisons soit les harmoniques permet de s'affranchir de l'essentiel des défauts décrits pour les transitions fondamentales (Prost, 1971 ; Burneau, 1973, 1998 Carteret, 1999). En particulier, la combinaison déformation – élongation de la molécule d'eau apparaissant dans une zone spectrale où très peu d'autres signaux peuvent interférer, associé à un moment de transition quasiment indépendant des forces d'interaction intermoléculaire font de cette zone spectrale une région de choix pour étudier les états de l'eau qui pourtant dans le cas d'argile reste faiblement étudiée (Prost, 1982 ; Cariati *et al.*, 1983 ; Sposito *et al.*, 1983a ; Coyne *et al.*, 1988). Ce domaine spectral fait l'objet d'un paragraphe à part entière compte tenu de sa forte implication dans notre étude (chapitre III).

page intentionnellement blanche

# Méthodes expérimentales développées

<b>III.1. PERTINENCE DES SPECTROMÉTRIQUES DE VIBRATION POUR L'ÉTUDE D'ARGILES .....</b>	<b>27</b>
III.1.1. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	27
III.1.1.1. <i>Les différents domaines de l'infrarouge</i> .....	27
III.1.1.2. <i>Transitions vibrationnelles fondamentale et harmonique</i> .....	28
III.1.1.3. <i>Influences des propriétés optiques de H<sub>2</sub>O sur les intensités infrarouge</i> .....	31
III.1.1.4. <i>Avantages du proche infrarouge</i> .....	31
III.1.2. APPORT DE LA DIFFUSION RAMAN .....	33
<b>III.2. DÉVELOPPEMENT D'UN MONTAGE ORIGINAL COUPLANT SPECTROSCOPIES DE VIBRATION ET ISOTHERME D'ADSORPTION D'EAU .....</b>	<b>33</b>
III.2.1. CONTRÔLE DE L'HUMIDITÉ RELATIVE .....	35
III.2.1.1. <i>La cellule porte échantillon à atmosphère contrôlée</i> .....	35
III.2.1.2. <i>La source en eau</i> .....	35
III.2.1.3. <i>Rampe et vide</i> .....	37
III.2.2. COUPLAGE AU PROCHE INFRAROUGE .....	39
III.2.2.1. <i>Le spectromètre</i> .....	39
III.2.2.2. <i>L'accessoire de réflexion diffuse</i> .....	41
III.2.2.3. <i>La procédure d'enregistrement des spectres</i> .....	41
III.2.2.4. <i>Traitement du signal et obtention des isothermes d'adsorption - désorption d'eau</i> ..	43
III.2.3. COUPLAGE À LA DIFFUSION RAMAN.....	43
<b>III.3. VALIDATION DU MONTAGE .....</b>	<b>45</b>
III.3.1. DESCRIPTION DU MATÉRIAU DE TEST .....	45
III.3.2. VALIDATION TECHNIQUE .....	45
III.3.2.1. <i>Suivi de la déshydratation en régime dynamique</i> .....	45
III.3.2.2. <i>Suivi de la réhydratation en régime statique</i> .....	47
III.3.2.3. <i>Etalonnage du système de contrôle de l'humidité relative</i> .....	47
III.3.2.4. <i>Etude préliminaire de la cinétique d'adsorption. Optimisation des conditions d'acquisition de l'isotherme</i> .....	49
III.3.2.5. <i>Répétabilité des mesures</i> .....	51
III.3.3. APPLICATION DU DISPOSITIF À UNE ÉTUDE SUCCINCTE DE LA SILICE.....	51
III.3.3.1. <i>Les spectres : les différents états de l'eau</i> .....	51
III.3.3.2. <i>L'isotherme : la quantité d'eau</i> .....	53

### III. Méthodes expérimentales développées

Dans ce chapitre, nous détaillons les méthodes expérimentales qu'il nous a fallu développer. Dans un premier temps, nous rappelons quelques notions sur les spectrométries de vibration utilisées afin de justifier leur emploi à l'étude de l'hydratation d'argiles. Ensuite, les caractéristiques techniques du montage conçu et réalisé au laboratoire qui permet d'acquérir des spectres sous humidité contrôlée sont exposées. Enfin, le montage est validé par l'analyse d'un matériau de référence.

#### III.1. Pertinence des spectrométries de vibration pour l'étude d'argiles

D'une manière générale, l'absorption dans le domaine de l'infrarouge est d'autant plus élevée que la variation de moment dipolaire est grande lors d'une transition vibrationnelle, alors que la diffusion Raman est plus intense lorsque la polarisabilité varie fortement. Par conséquent et de façon très simplifiée, une liaison polarisée sera davantage sensible en infrarouge alors qu'à l'inverse, une liaison faiblement polarisée, donc plus fortement polarisable, sera plus sensible en diffusion Raman. Les deux techniques vibrationnelles, infrarouge et Raman sont donc très complémentaires. D'une part, nous tirerons davantage d'informations à propos des hydroxyles tant structuraux que provenant de l'eau moléculaire à l'aide de la spectroscopie infrarouge et, d'autre part, nous prendrons connaissance des informations relatives à la structure même des matériaux hydratés par diffusion Raman.

##### III.1.1. Apport de la spectroscopie infrarouge

###### III.1.1.1. Les différents domaines de l'infrarouge

La gamme spectrale de l'infrarouge est habituellement séparée en trois domaines : le lointain, le moyen et le proche infrarouge. Les plages spectrales sont respectivement  $30\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$ . Le lointain infrarouge permet de sonder les modes de basse énergie comme les déformations d'angles impliquant des atomes lourds et les modes de réseau (vibrations externes ou librations). Les librations sont des modes dits collectifs qui engagent plusieurs atomes dans des vibrations intermoléculaires à plus ou moins longue distance. En moyen infrarouge, des modes de plus haute énergie sont observés impliquant des atomes plus légers et différentes natures de liaison. En proche infrarouge, les énergies sondées sont plus

élevées et les fréquences observées sont très souvent des fréquences harmoniques ou de combinaison entre les différents modes précédents.

### III.1.1.2. Transitions vibrationnelles fondamentale et harmonique

Un hydroxyle peut être considéré comme un oscillateur diatomique O—H. Dans l'approximation harmonique, la résolution de l'équation de Schrödinger donne l'expression de l'énergie vibrationnelle  $E_v$  correspondant au niveau  $v$ . Par habitude, nous utilisons le terme spectral  $G_v$  en  $\text{cm}^{-1}$  :

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$v$  étant le nombre quantique vibrationnel (0, 1, 2, ...),

$\omega$  étant le nombre d'onde de vibration en  $\text{cm}^{-1}$ .

Ce nombre d'onde est relié à la masse réduite  $\rho$  et à la constante de force  $k$  de la liaison selon la relation :

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\rho}} \quad \text{et} \quad \rho_{kl} = \frac{m_k \cdot m_l}{m_k + m_l}$$

L'approximation harmonique est valable uniquement dans le cas où les déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre sont très faibles. Si nous considérons des hydroxyles, les déplacements sont grands compte tenu de la faible masse des atomes. La courbe d'énergie potentielle ne peut donc plus être considérée comme parabolique. Un terme d'anharmonicité mécanique doit être introduit dans les équations pour rendre compte de la nature asymétrique de la courbe d'énergie potentielle :

$$G_v = \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) - \chi \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$\chi$  étant le coefficient d'anharmonicité exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Même si  $\chi$  est petit devant  $\omega$ , l'écart entre les niveaux d'énergie décroît vite lorsque  $v$  augmente.

Ainsi, pour une transition vibrationnelle fondamentale froide  $0 \rightarrow 1$ , nous avons le nombre d'onde :

$$\sigma_{0 \rightarrow 1} = G_1 - G_0 = \omega - 2\chi$$

et pour une transition vibrationnelle harmonique froide  $0 \rightarrow 2$  :

$$\sigma_{0 \rightarrow 2} = G_2 - G_0 = 2\omega - 6\chi$$

$$\text{Donc : } \boxed{\sigma_{0 \rightarrow 2} = 2\sigma_{0 \rightarrow 1} - 2\chi}$$

Pour atteindre l'intensité de la transition vibrationnelle entre les deux niveaux  $v'$  et  $v''$ , il nous faut écrire l'expression du moment de transition  $\mathbf{R}$  :

$$\mathbf{R}_{v' \rightarrow v''} = \int \Psi_{v'}^* \boldsymbol{\mu} \Psi_{v''} d\tau$$

avec  $\boldsymbol{\mu}$  le moment dipolaire,

et  $\Psi$  la fonction d'onde de l'oscillateur.

Le potentiel  $V$  lié à cette transition est développé jusqu'au troisième terme non nul :

$$V = \frac{1}{2}kQ^2 + k_3Q^3 + k_4Q^4$$

où  $k$ ,  $k_3$  et  $k_4$  étant respectivement les constantes quadratique, cubique et quartique du potentiel et  $Q$  les coordonnées normales de vibration.

Les termes d'ordres 3 et 4 rendent compte de l'anharmonicité mécanique.

Le moment dipolaire  $\mu$  est établi en fonction des coordonnées normales selon l'équation suivante, en se limitant au deuxième ordre :

$$\mu(Q) = \mu_e + \mu_1 Q + \mu_2 Q^2$$

avec  $\mu_e$  le moment dipolaire à l'équilibre,  $\mu_1 = \left( \frac{d\mu}{dQ} \right)_e$  et  $\mu_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\mu}{dQ^2} \right)_e$ .

Le terme d'ordre 2 rend compte de l'anharmonicité électrique.

Le moment de transition s'écrit :

$$\mathbf{R}_{v' \rightarrow v''} = \mu_1 \mathbf{R}_1^{v' \rightarrow v''} + \mu_2 \mathbf{R}_2^{v' \rightarrow v''} = \mu_1 \int \Psi_{v'}^* \mathbf{Q} \Psi_{v''} d\tau + \mu_2 \int \Psi_{v'}^* \mathbf{Q}^2 \Psi_{v''} d\tau$$

avec  $\Psi_v$  approchées par les fonctions d'onde perturbées au second ordre de l'oscillateur harmonique.

A l'aide des expressions de  $\mathbf{R}$  issues des travaux de Herman et Shuler (Herman and Shuler, 1954), Durocher et Sandorfy déduisent les intensités de la bande fondamentale et de la première harmonique notées respectivement  $A_{0 \rightarrow 1}$  et  $A_{0 \rightarrow 2}$  en tenant compte des anharmonicités mécanique et électrique (Durocher and Sandorfy, 1965) :

$$A_{0 \rightarrow 1} = \left( \frac{8\pi^3 N_{v_0}}{3hc} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} \omega_{0 \rightarrow 1} \left[ \mu_1 \left( 1 - \frac{3}{2} K_4 + \frac{11}{4} K_3^2 \right) + K_3 \mu_2 \left( -5 + 88 K_4 - \frac{715}{12} K_3^2 \right) \right]^2 \quad \text{Équation III.-1}$$

$$A_{0 \rightarrow 2} = \left( \frac{8\pi^3 N_{v_0}}{3hc} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} \omega_{0 \rightarrow 2} \left[ K_3 \mu_1 \left( 1 - \frac{111}{4} K_4 - \frac{71}{24} K_3^2 \right) + \mu_2 \left( 1 - \frac{15}{4} K_4 - \frac{3}{8} K_3^2 \right) \right]^2 \quad \text{Équation III.-2}$$

avec  $\omega$  le nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ ,

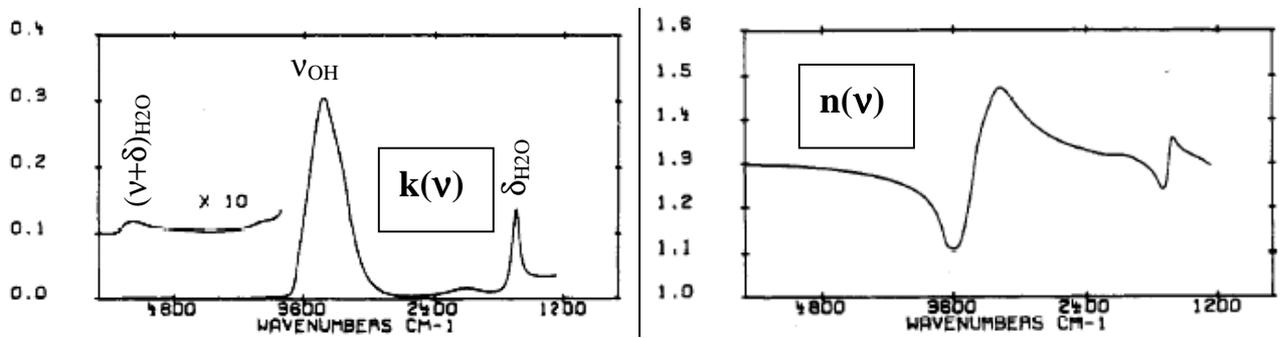


Figure III.1 : variation des indices de réfraction imaginaire  $k$  et réel  $n$  de  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction du nombre d'onde. Reproduit de Bertie *et al.*, 1989.

$N_{v_0}$  le nombre de molécules par  $\text{cm}^3$  dans le niveau vibrationnel le plus bas, et les constantes  $K_3 = \frac{k_3}{\omega_e}$  et  $K_4 = \frac{k_4}{\omega_e}$ .

### III.1.1.3. Influences des propriétés optiques de $\text{H}_2\text{O}$ sur les intensités infrarouge

A l'aide de spectres enregistrés en ATR (Attenuated Total Reflection), Bertie *et al.* ont mesuré les indices de réfraction imaginaire et réel de l'eau entre 9000 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  (Bertie *et al.*, 1989 ; Bertie and Apelblat, 1996 ; Bertie and Lan, 1996). Bien que l'eau ait fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques (chapitre II), ce n'est qu'à partir de 1969 que les constantes optiques de l'eau furent obtenues (Zolotarev *et al.*, 1969 ; Robertson and Williams, 1971 ; Downing and Williams, 1975 ; Zolotarev and Demin, 1977) puis, de manière plus précise, en 1989 et 1996 (Bertie *et al.*, 1989 ; Bertie and Apelblat, 1996 ; Bertie and Lan, 1996). Les variations des indices de réfraction sont présentés Figure III.-1 en fonction du nombre d'onde. Pour la transition fondamentale froide vers 3600  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons noter que l'absorption forte, synonyme d'un système en résonance, s'accompagne d'une forte dispersion traduite par une forte variation de la partie réelle de l'indice. En revanche, pour les transitions harmonique et de combinaison, seule la partie imaginaire varie.

Une variation forte des indices est souvent à l'origine d'artefacts dans les spectres ; les propriétés de réflexion et d'absorption du matériau vis-à-vis du rayonnement infrarouge changent brutalement lors de variations fortes des indices. Notamment, l'échantillon peut devenir "transparent" ou très réfléchissant (influence de  $n(\nu)$ ) à un certain nombre d'onde, dans une zone où l'absorption (influence de  $k(\nu)$ ) est normalement forte.

L'intérêt de travailler dans le proche infrarouge est de se placer dans une zone spectrale où les indices de réfraction imaginaire et surtout réel varient très peu. Nous éviterons ainsi des accidents au niveau des spectres lorsque l'absorption deviendra forte (aux grandes quantités d'eau adsorbée).

### III.1.1.4. Avantages du proche infrarouge

L'eau ainsi que les minéraux argileux présentent une forte densité de groupements hydroxyle. Ces derniers absorbent fortement dans le moyen infrarouge ce qui nécessite de sonder une faible quantité d'échantillon. La méthode la plus courante est la dilution dans des matrices non absorbantes spectralement. Ces dernières sont,

pour la plupart, des sels (KCl, KBr, NaCl, ...). L'inconvénient majeur est qu'ils sont hygroscopiques et vont ainsi adsorber de l'eau qui induit des interférences physico-chimiques fortes avec les minéraux à analyser. Les signaux enregistrés contiennent alors les réponses de l'eau dans l'argile et de l'eau d'hydratation des sels. De plus, il a été montré que les cations contenus dans l'argile peuvent s'échanger avec des sels simplement mis en contact à l'air (Pelletier *et al.*, 1999).

Les travaux de Di Paolo *et al.* montrent que, sur un O-H libre (2,6-ditertiobutyl-4-méthylphenol),  $A_{0 \rightarrow 2}$  est plus de 40 fois plus faible que  $A_{0 \rightarrow 1}$  (Di Paolo *et al.*, 1972). Lorsque l'hydroxyle est engagé dans une liaison hydrogène, ce coefficient augmente fortement : Carteret montre un rapport de 170 entre les intensités intégrées des bandes harmonique et fondamentale de l'hydroxyle de l'éthanol à 1 mol/L dans  $\text{CCl}_4$  (Carteret, 1999). Ainsi, pour notre étude, la faible sensibilité du proche infrarouge par rapport au moyen est un avantage ; elle rend possible l'analyse des échantillons purs en évitant ainsi les mélanges.

Les équations III.-1 et III.-2 s'écrivent de manière simplifiée en fonction des dérivées première et seconde du moment dipolaire et des coordonnées normales :

$$A_{0 \rightarrow 1} = P_{0 \rightarrow 1} \mu_1 + S_{0 \rightarrow 1} \mu_2 \text{ et } A_{0 \rightarrow 2} = P_{0 \rightarrow 2} \mu_1 + S_{0 \rightarrow 2} \mu_2$$

Pour des raisons encore peu éclaircies pour la transition harmonique froide, lorsqu'un groupement X-H (X=O ou N) est impliqué dans une liaison hydrogène, le jeu des termes P, S,  $\mu_1$  et  $\mu_2$  conduit à une augmentation très forte de  $A_{0 \rightarrow 1}$  et à une diminution légère de  $A_{0 \rightarrow 2}$ . Les travaux de Di Paolo *et al.* concernant l'influence des anharmonicités mécanique et électrique sur les intensités infrarouge montrent une grande augmentation de la dérivée première du moment dipolaire lorsque l'engagement dans la liaison hydrogène d'un OH est fort (Di Paolo *et al.*, 1972). Le domaine du moyen infrarouge est davantage sensible aux espèces engagés dans des liaisons hydrogène fortes ; Carteret a montré par exemple que l'intensité intégrée de la bande fondamentale de l'hydroxyle de l'éthanol est multipliée par 10 alors que l'intensité de l'harmonique ne diminue que très faiblement lorsque la concentration varie de  $10^{-2}$  à 1 mol/L dans  $\text{CCl}_4$  (Carteret, 1999). La conséquence majeure de la quasi-indépendance des coefficients d'absorption des hydroxyles vis-à-vis de leur environnement est que les différents types d'hydroxyle participeront au signal de manière proportionnelle à leur quantité.

De plus, des travaux antérieurs menés sur la molécule d'eau en solution, l'eau adsorbée sur des silices et les hydroxyles structuraux ont déjà mis en avant les avantages du proche infrarouge par rapport au moyen, notamment la possibilité de

séparer spectralement les différents types d'hydroxyle (Burneau *et al.*, 1990 ; Carteret, 1999).

Des avantages du proche infrarouge requis pour notre étude sont présentés ci-après de manière très synthétique justifiant notre choix du domaine spectral :

- l'analyse des échantillons purs,
- le profil des bandes des hydroxyles reflète la distribution des quantités sans influence de l'environnement,
- la force de la liaison hydrogène n'affecte que le nombre d'onde,
- les espèces sont mieux séparées spectralement.

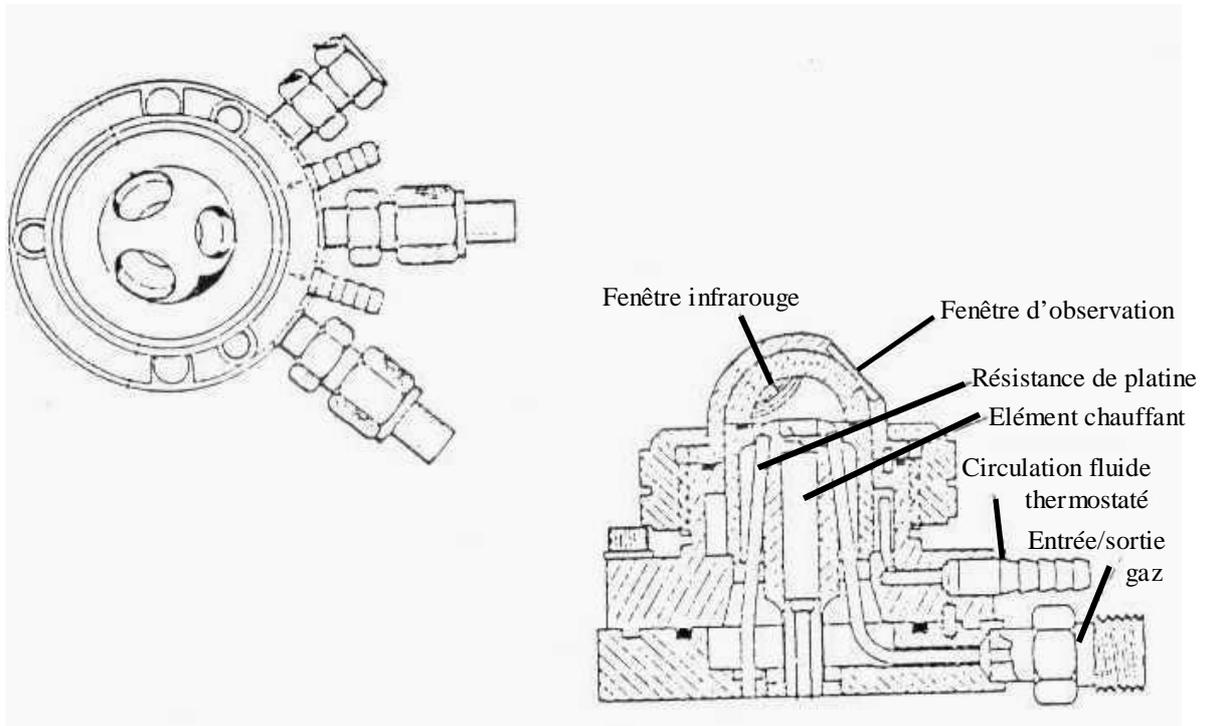
### III.1.2. Apport de la diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman par microscopie confocale permet des analyses *in situ* ; l'onde excitatrice du domaine du visible est focalisée sur l'échantillon placé dans la cellule d'analyse. La faible sensibilité de cette technique vis-à-vis de l'eau permet d'analyser le squelette du matériau sans être gêné par le recouvrement des larges bandes de l'eau de 3200 à 3800  $\text{cm}^{-1}$  notamment. Cette spectroscopie permet d'obtenir des signaux relativement bien résolus pour les modes de basses fréquences apportant des informations sur la structure des aluminosilicates dans une zone où en moyen infrarouge les bandes sont souvent trop intenses pour être observées sur l'échantillon pur. La spectroscopie de diffusion Raman est de plus très largement utilisée en géochimie pour caractériser les minéraux par leurs empreintes spectrales, notamment par les liaisons Al-O, Si-O et Mg-O (Griffith, 1975 ; White, 1975 ; Iishi, 1984 ; Griffith, 1987 ; McMillan and Hofmeister, 1988 ; Orlov and Guseva, 1989 ; McMillan, 1989 ; Roberts and Beattie, 1995 ; Cooke, 2000 ; Hope *et al.*, 2001).

## III.2. Développement d'un montage original couplant spectroscopies de vibration et isotherme d'adsorption d'eau

Pour effectuer cette étude, il nous faut acquérir des spectres d'absorption proche infrarouge et de diffusion Raman tout en contrôlant l'humidité relative en équilibre avec le solide à analyser (Rinnert *et al.*, 2002 ; Rinnert *et al.*, 2003 ; Rinnert *et al.*, 2004). Les difficultés sont principalement d'ordre technique ; trois éléments sont essentiels :

- une cellule permettant la collection des spectres d'échantillons pulvérulents et impossibles à maintenir mécaniquement de manière autoportante sans matrice, tout en contrôlant la pression d'eau de l'enceinte,
- un système générant de la vapeur d'eau à une pression bien déterminée,



**Figure III.-2 : schéma de la cellule de réflexion diffuse Harrick modifiée.**

- une installation permettant de relier les deux éléments précédents.

L'utilisation de vapeur d'eau est très contraignante à cause de la condensation sur les surfaces froides accessibles au gaz. C'est pourquoi il est essentiel de réguler la température en tout point de l'installation afin que les deux "points froids" soient toujours la source en eau et l'échantillon.

### III.2.1. Contrôle de l'humidité relative

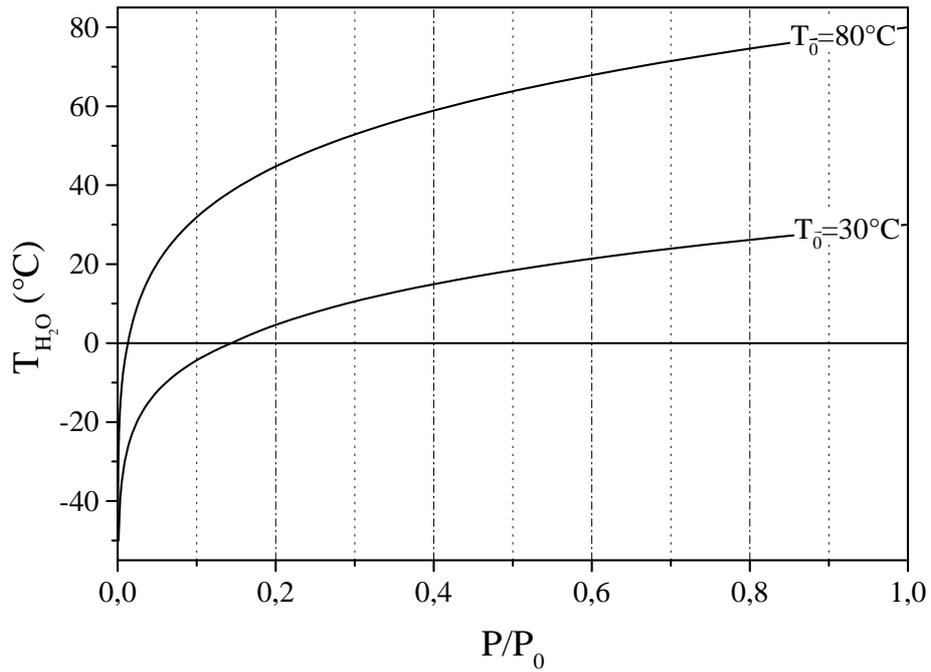
#### III.2.1.1. La cellule porte échantillon à atmosphère contrôlée

Cette cellule représentée Figure III.-2 est composée de trois étages :

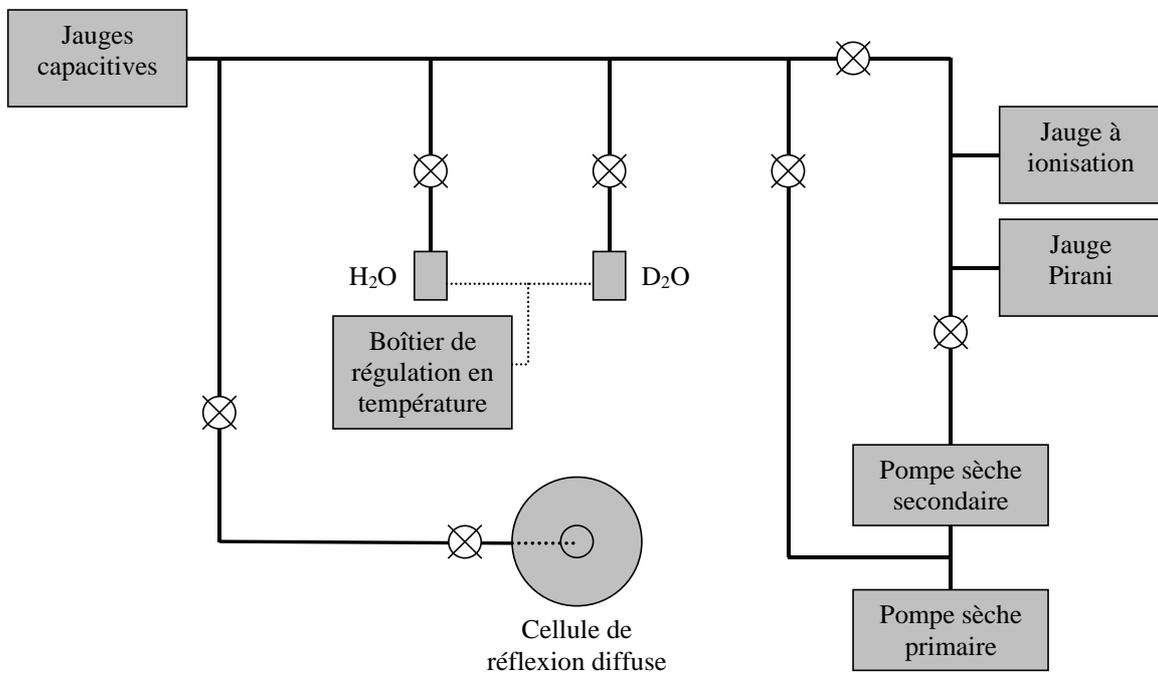
- le premier comporte deux entrées de gaz et un raccord pour le vide. La mise sous basse pression de la cellule ainsi que l'apport de l'adsorbât, en l'occurrence la vapeur d'eau, s'effectuent par le même raccord, sous l'échantillon. Un filtre réalisé en mousse de laiton est placé à l'entrée de la cellule afin de protéger les pompes de l'envol des fines particules de poudre analysée. Ce filtre permet aussi d'éviter que l'échantillon ne soit chassé de son réceptacle par le flux gazeux en réduisant les débits de pompage et d'arrivée de gaz. Une cartouche chauffante assure la montée en température de l'échantillon, de l'ambiante à plus de 500°C. La température est mesurée avec précision par une résistance de platine à  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ,
- le deuxième permet la circulation d'un fluide pour la régulation thermique de l'ensemble de la cellule. Lors du chauffage de l'échantillon (pour le dégazage), la circulation permet le refroidissement. Pour l'acquisition d'une isotherme à 30°C, la cellule est chauffée à 32°C par une circulation d'eau ; lors d'une acquisition à 80°C, une circulation d'huile à 110°C assure le maintien en température de l'échantillon. Ce dernier étant le dernier maillon de la chaîne thermique, il est bien le "point froid" ce qui permet d'éviter la condensation de la vapeur d'eau dans la cellule,
- le dernier étage est un dôme constitué de trois fenêtres pour la réflexion diffuse en proche infrarouge ; l'une, en verre, permet de visualiser l'échantillon, les deux autres, en  $\text{CaF}_2$  transparent dans le domaine spectral étudié, permettent les mesures. Le simple changement de ce dôme par un couvercle doté d'une fenêtre en verre permet d'adapter la cellule aux expériences de diffusion Raman.

#### III.2.1.2. La source en eau

La régulation de l'humidité relative est assurée par la mesure précise de la température de l'échantillon placé dans la cellule (Figure III.-2) et de la température de



**Figure III.-3 : courbe de correspondance température de la source en eau et humidité relative. Valeurs de référence (CRC Handbook). Référence de P<sub>0</sub> prise à 30°C et à 80°C.**



**Figure III.-4 : schéma de la rampe d'adsorption.**

la source en eau. Cette source en eau est constituée par un réservoir en inox d'un volume approximatif de 15 mL. Une résistance de platine plongeant dans l'eau permet une mesure à 0,05°C près. La température est réglée de -35°C à +30°C par effet Peltier par l'intermédiaire d'une régulation électronique conçue au laboratoire pour cette étude. Pour des températures supérieures, une circulation d'huile permet d'obtenir des températures de la source en eau de 30°C à plus de 90°C. Pour atteindre des humidités relatives inférieures à 1 % dans le cas d'une isotherme à 30°C, la température de la source en eau doit être inférieure à -30°C. Le dispositif de régulation par effet Peltier précité ne permet pas de descendre à des températures en dessous de -35°C. Pour pallier ces inconvénients, le réservoir est plongé dans un vase Dewar contenant de l'acétone refroidie à l'azote liquide à -60°C. Le haut du récipient étant calorifugé, la remontée en température est de l'ordre de 5°C par heure. Les mesures des températures de l'échantillon et de la source en eau à  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  permettent une incertitude relative inférieure à 1 % sur le rapport  $P/P_0$ , où  $P$  est la pression d'eau et  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de l'échantillon (Figure III.-3).

Une telle méthode de contrôle de la pression d'eau a été choisie pour obtenir des mesures à l'équilibre car échantillon et source en eau sont en équilibre constamment contrairement aux procédés dits en quasi-équilibre. Ces derniers consistent soit à introduire un volume d'eau déterminé soit à introduire de l'eau en continu. Dans les deux cas, il est nécessaire de connaître très précisément la pression absolue qui n'égale la pression d'eau que dans le cas idéal où les fuites sont absentes. Le second cas nécessite en plus une vanne fuite très performante.

En contrepartie des avantages cités précédemment, la méthode que nous utilisons nécessite une régulation et des mesures électroniques très précises. Pour obtenir une précision inférieure à 0,05°C sur toute la gamme de mesure (-60°C à +80°C), il est nécessaire de pouvoir distinguer des variations de 3 mV sur une valeur de 10 V, la résistance ohmique donc la tension aux bornes de la sonde de platine étant proportionnelle à sa température. Il ne faut pas oublier l'aspect mécanique des réservoirs qui, lui aussi, est assez complexe à cause des exigences dues au vide secondaire ( $10^{-6}$  Torr).

### III.2.1.3. Rampe et vide

La rampe (Figure III.-4) assure la liaison entre les divers modules du dispositif. Les matériaux choisis sont l'inox pour les tubulures, l'aluminium et le fluoroélastomère appelé commercialement viton<sup>®</sup> pour les vannes et les joints. Ils respectent les

page intentionnellement blanche

exigences d'un vide secondaire et permettent d'être thermostatés jusqu'à 60°C. Face à la nécessité de réaliser des expériences à 80°C au niveau de l'échantillon, le dispositif a été adapté par le changement des vannes et des joints en optant pour des éléments tout métal, le fluoroélastomère étant à exclure. Les éléments en contact avec la vapeur d'eau peuvent être alors thermostatés à  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  à l'aide de cordons chauffants. Autant la recherche des "points froids" indésirables est aisée à mains nues pour les expériences à 30°C, autant à 80°C, il est impossible de faire la différence entre 60°C et 110°C. Il a été ainsi indispensable de monter tout au long de la rampe une vingtaine de sondes de température.

Le groupe de pompage est constitué d'un étage primaire et d'un étage secondaire, tous les deux assurant un pompage sec, sans huile. Ceci est indispensable pour éviter toute remontée de vapeur de composés organiques qui provoqueraient des artefacts de fluorescence en spectroscopie de diffusion Raman. Le pompage primaire est assuré par une pompe à spirales ayant un fort débit et une très bonne inertie chimique vis-à-vis de l'eau. Le pompage secondaire est assuré par une pompe turbo moléculaire. La qualité du vide est estimée par deux jauges de gammes complémentaires : une jauge Pirani, de la pression atmosphérique à  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr, et une jauge à ionisation, de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  Torr. La pression d'eau est quant à elle mesurée par deux jauges capacitatives qui sont inertes vis-à-vis de la vapeur d'eau et qui délivrent une valeur indépendante du gaz (eau, azote, oxygène, ...). Ces jauges de gammes complémentaires (0-100 mbar et 0-1000 mbar) permettent l'étalonnage de la régulation de température de la source en eau ainsi que le contrôle de diverses défaillances du système, jouant ainsi le rôle d'une alarme : remontée de pression due à une fuite, pression indépendante de la température de la source en eau due à un point froid imposant la pression ou à l'épuisement de la quantité d'eau, ... .

### III.2.2. Couplage au proche infrarouge

#### III.2.2.1. Le spectromètre

Les spectres proche infrarouge sont enregistrés par un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer System 2000 FTIR. La source proche infrarouge est constituée d'un filament tungstène en atmosphère de gaz halogénés. Dans la gamme spectrale étudiée, l'interféromètre de Michelson est équipé d'une séparatrice en quartz. Le détecteur est de type pyroélectrique DTGS (Sulfate de TriGlycine Deutériée). La résolution spectrale est de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres en unité d'absorbance sont obtenus par combinaison  $(-\log R/R_0)$  des spectres en réflexion diffuse de la mesure (R) et de la

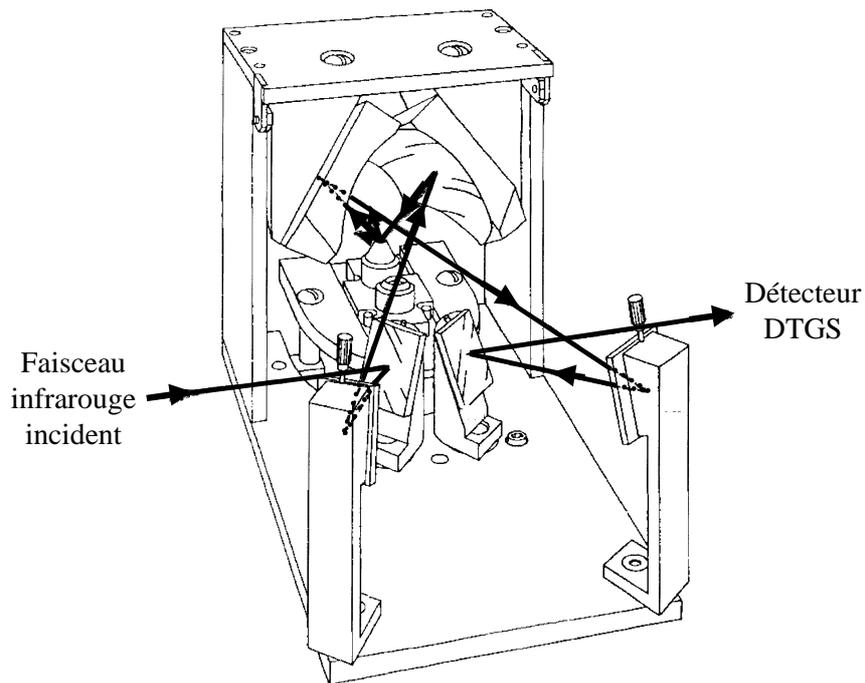


Figure III.-5 : schéma de l'accessoire de réflexion diffuse Harrick.

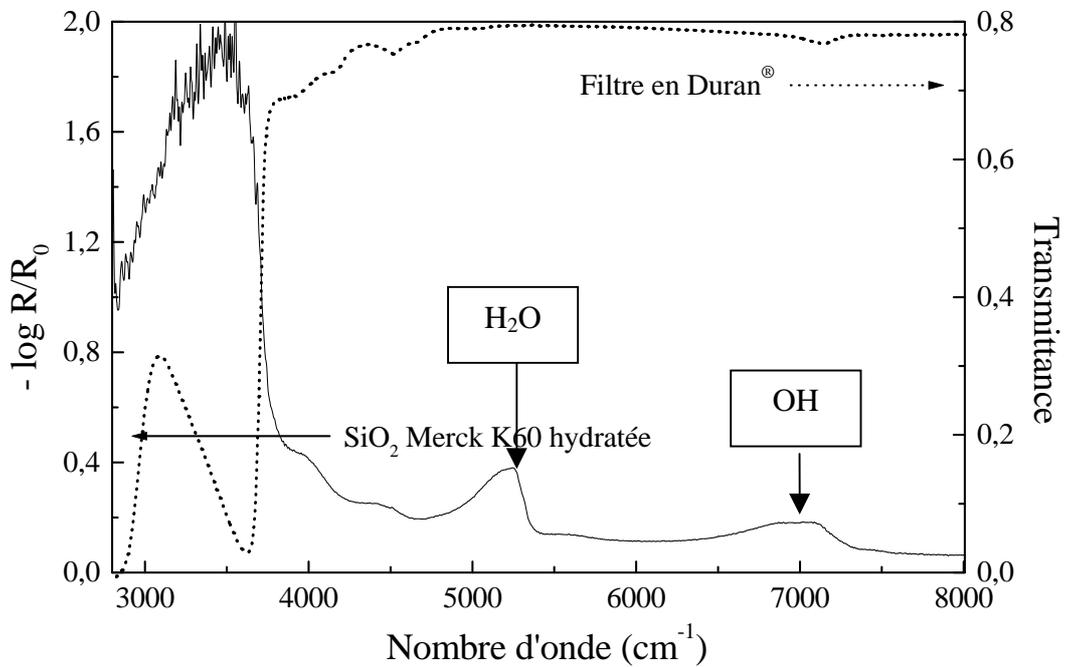


Figure III.-6 : spectres du verre Duran® en transmission (pointillés) et de la silice Merck K60 hydratée en réflexion diffuse (trait plein).

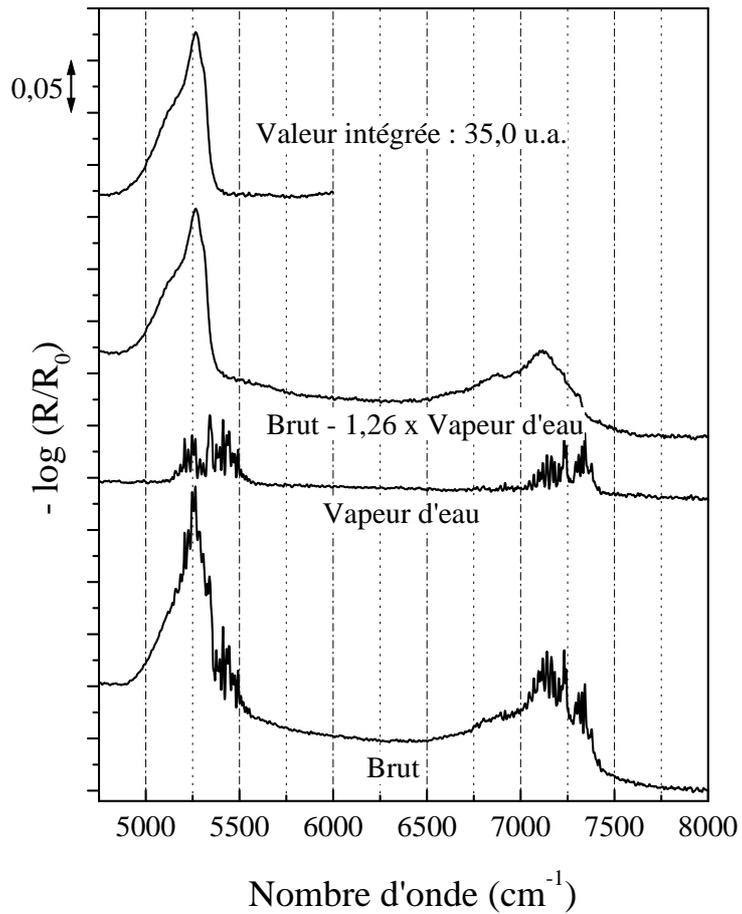
référence ( $R_0$ ). La référence est prise à la température de l'isotherme désirée sur un échantillon de bromure de potassium broyé puis déshydraté à  $5.10^{-5}$  Torr.

### III.2.2.2. L'accessoire de réflexion diffuse

La cellule de réflexion diffuse décrite précédemment (III.2.1.1) est placée dans un accessoire optique de réflexion diffuse (Figure III.-5) lui-même placé dans le spectromètre. Le faisceau infrarouge incident est focalisé sur l'échantillon. La réflexion diffuse est collectée dans un angle solide de l'ordre de  $2\pi/3$  puis est dirigée vers le détecteur par un jeu de miroirs.

### III.2.2.3. La procédure d'enregistrement des spectres

La focalisation du faisceau infrarouge incident combinée à la forte absorption des molécules d'eau adsorbées autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  entraîne un échauffement local de l'échantillon. Cette élévation de température provoque alors la diminution de la quantité d'eau par désorption. Il est très délicat d'estimer l'influence de ce phénomène sur la quantification de l'eau d'autant plus que l'élévation de la température est liée à la quantité d'eau adsorbée donc à  $P/P_0$ . Afin de limiter cet effet, deux solutions sont apportées. La première consiste à limiter le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau. Cependant, pour conserver un bon rapport signal/bruit, il faut accumuler assez longtemps. L'acquisition d'un spectre s'effectue alors en plusieurs temps : 2 accumulations sont effectuées (environ 15 secondes) puis suivies d'un temps dit de retour à l'équilibre en température de l'échantillon (environ 1 minute) ; cette séquence est répétée autant de fois que nécessaire afin d'obtenir un spectre présentant un bon rapport signal sur bruit (de 6 à 20 accumulations en fonction du signal). La seconde solution consiste à placer un filtre optique sur la trajectoire du faisceau infrarouge incident, avant la cellule. Ce filtre doit être relativement transparent dans la zone spectrale qui nous intéresse alors qu'il doit absorber une grande partie du signal, à la place de l'eau adsorbée. Après la recherche de filtres optiques plus ou moins coûteux et performants, le filtre le plus adapté se révèle en fait être un fond de bécher tronçonné. Le verre spécifique, appelé commercialement le Duran<sup>®</sup>, permet la transmission d'environ 75 % du signal de  $4000$  à  $8000\text{ cm}^{-1}$  mais moins de 30 % du signal sur la gamme  $2800$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , d'après son spectre de transmission présenté Figure III.-6. La superposition d'un spectre en réflexion diffuse de la silice Merck K60 hydratée permet de confirmer la pertinence du choix de ce filtre.



**Figure III.-7 : exemple de traitement d'un spectre proche infrarouge de silice Merck K60 à  $P/P_0=0,39$  en vue de l'obtention d'une isotherme d'adsorption.**

Pour l'acquisition des spectres présentés par la suite, nous avons combiné les deux solutions présentées ci-dessus (filtre optique et enregistrement par séquences).

#### III.2.2.4. Traitement du signal et obtention des isothermes d'adsorption - désorption d'eau

La Figure III.-7 représente les étapes successives du traitement des spectres, de l'acquisition du spectromètre jusqu'à l'obtention de la quantité d'eau adsorbée. Le spectre appelé brut est obtenu par combinaison des deux spectres simple faisceau de réflexion diffuse, échantillon et référence, comme décrit en III.2.2.1. Le spectre corrigé est obtenu par soustraction d'un spectre de vapeur d'eau, moyennant un coefficient multiplicatif. Ce coefficient est lié à la présence de vapeur d'eau le long du parcours optique tant dans la cellule de mesure que dans l'atmosphère. Il est ajusté afin d'atténuer au maximum les bandes de rotation-vibration autour de 5200 et 7500  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres proche infrarouge présentent l'avantage de séparer suffisamment bien les différentes contributions spectrales pour permettre une analyse des spectres de l'eau tant du point de vue qualitatif que quantitatif (Burneau, 1973 ; Carteret, 1999). La combinaison élongation plus déformation ( $\nu+\delta$ ) de l'eau est spectralement distincte des autres bandes provenant d'autres modes de vibration de l'eau adsorbée mais aussi de l'échantillon. L'intégration de cette bande, entre 4500 et 6000  $\text{cm}^{-1}$ , permet d'obtenir une valeur qui dépend de la quantité d'eau adsorbée. Cette bande de combinaison est extraite du spectre corrigé de la vapeur d'eau. Une ligne de base est soustraite (Figure III.-7). La méthode la plus systématique - mais peut-être pas la plus juste - est de prendre un segment linéaire. Il ne reste plus qu'à intégrer la bande. L'isotherme d'adsorption ou de désorption d'eau est alors obtenue en reportant cette aire des combinaisons de l'eau en fonction de  $P/P_0$ . A chaque point de l'isotherme correspondra non seulement une quantité d'eau adsorbée mais également le spectre proche infrarouge. Compte tenu des temps d'équilibre entre le solide et la vapeur d'eau, pour bien décrire une isotherme avec une trentaine de points, il faut compter deux semaines d'acquisition.

#### III.2.3. Couplage à la diffusion Raman

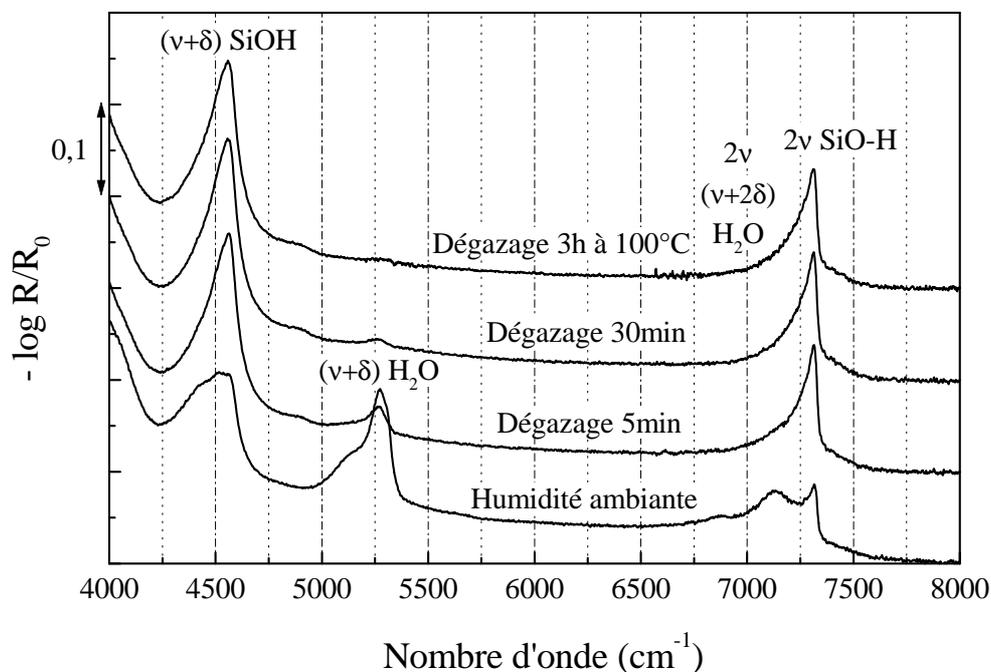
Les spectres de diffusion Raman sont collectés grâce à un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope optique, d'un monochromateur à trois réseaux (mode triple additif) et d'un détecteur de type caméra CCD (Charge Coupled Device) refroidi à l'azote liquide. La radiation excitatrice d'une longueur d'onde de 514,5 nm est délivrée par le

Modes de vibration	Type de silanol			
	Isolé	Interne à des cavités	Surface externe	Lié par liaison hydrogène
$\nu + \delta$	4515	4545	4565	4430
$2\nu$		7200-7300	7310	

**Tableau III.-1 : nombres d'onde caractéristiques des différents types de silanol, en  $\text{cm}^{-1}$ .**

			Type d'eau		
			Perturbation symétrique $\text{HOH}$	Perturbation asymétrique $\text{HOH}$	Eau liquide
Modes de vibration	MIR	$\delta$	1630	1620	1637
		$\nu_1$	3560	3520	3428
		$\nu_2$	3650	3720	
	PIR	$\nu_1 + \delta$		5120	5183
		$\nu_2 + \delta$	5265	5315	
		$\nu_2 + 2\delta$	6850	6880	
		$\nu_1 + \nu_2$	7110	7175	6920

**Tableau III.-2 : nombres d'onde caractéristiques de différentes structures possibles pour l'eau physisorbée, en  $\text{cm}^{-1}$ .**



**Figure III.-8 : spectres proche infrarouge en réflexion diffuse de la silice Merck K60, suivis de la déshydratation à 30°C. Humidité relative ambiante de 20 %.**

faisceau d'un laser à argon Spectra Physic Laser Stabilité 2017. Le faisceau est focalisé à l'aide d'un objectif longue frontale (grossissement x50, ouverture numérique de 0,5) sur environ 3  $\mu\text{m}^2$  de la surface de l'échantillon. La puissance irradiant l'échantillon est d'environ 50 mW. Le spectre Raman rétro diffusé est collecté en mode confocal pour éviter les artefacts optiques, en particulier le signal provenant de la lame de verre située au-dessus de la cellule porte échantillon. La résolution spectrale est de 3  $\text{cm}^{-1}$  avec une précision sur la mesure du nombre d'onde meilleure que 1  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.3. Validation du montage

La faisabilité de l'ensemble instrumental est validée par des essais à 30°C, sur une silice en poudre à grande aire spécifique (Merck Kieselgel 60, 400  $\text{m}^2/\text{g}$  à l'azote) dont le comportement a déjà été étudié au laboratoire (Humbert, 1991 ; Walcarius and Bessiere, 1997a, 1997b, 1998 ; Walcarius *et al.*, 1999, 2002 ; Despas *et al.*, 1997, 1999 ; Carteret, 1999 ; Lalevée 1999 ; Burneau and Carteret, 2000 ; Walcarius, 2001).

#### III.3.1. Description du matériau de test

Les principaux résultats de l'utilisation du proche infrarouge sur la silice Merck K60 (Carteret, 1999 ; Lalevée, 1999) permettent d'atteindre une signature spectrale des hydroxyles des silanols (Tableau III.-1) et des molécules d'eau (Tableau III.-2).

#### III.3.2. Validation technique

##### III.3.2.1. Suivi de la déshydratation en régime dynamique

Un test de déshydratation est indispensable afin de s'assurer que les tous premiers points des isothermes d'adsorption d'eau seront accessibles à partir de  $10^{-6}$  en  $P/P_0$ . Dans la région spectrale étudiée, la présence d'eau est visible à 5265, 6870 et 7130  $\text{cm}^{-1}$ , bandes correspondant respectivement aux combinaisons et harmoniques  $\nu+\delta$ ,  $\nu+2\delta$  et  $2\nu$  des hydroxyles de l'eau (Tableau III.-2). Nous n'étudierons que la bande à 5270  $\text{cm}^{-1}$  car elle est à la fois la plus sensible et la mieux séparée spectralement, étant la plus éloignée du pied d'autres bandes.

Un pompage à  $10^{-4}$  Torr pendant 30 minutes permet de réduire considérablement la quantité d'eau adsorbée (Figure III.-8). Un chauffage à 100°C est suffisant pour accélérer la désorption sans toutefois détruire l'échantillon. En trois heures de dégazage, l'échantillon de silice amorphe est totalement déshydraté (Figure III.-8).

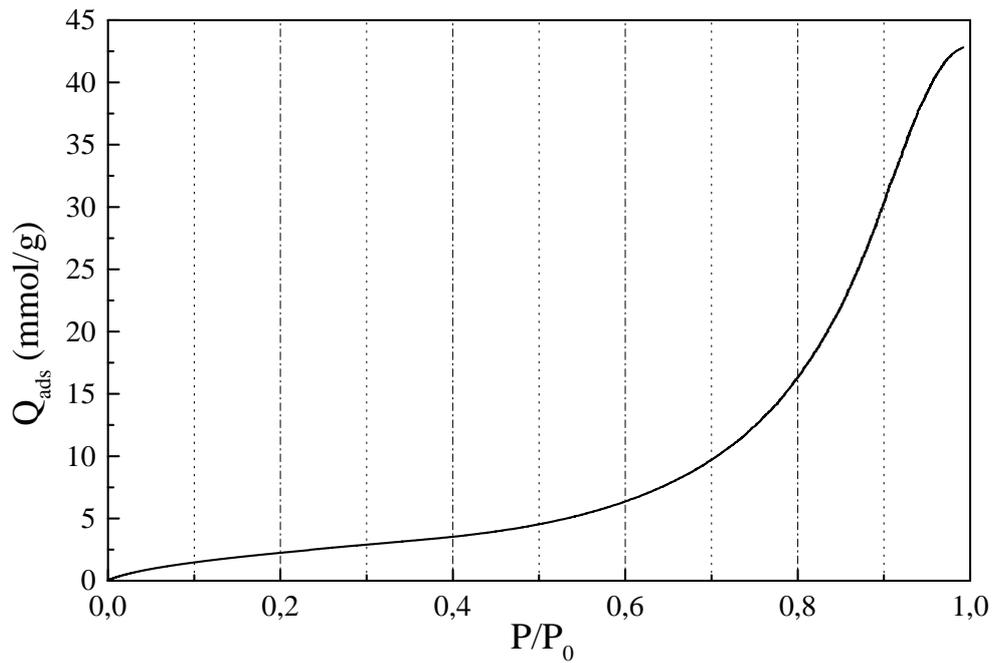


Figure III.-9 : isotherme d'adsorption d'eau obtenue par gravimétrie (annexes XI.2.).

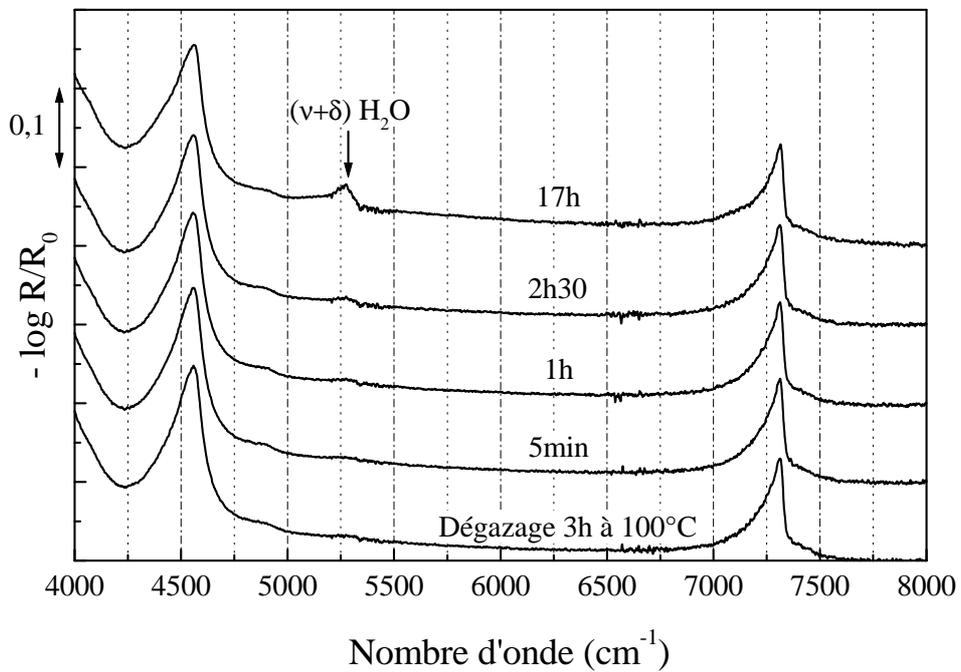


Figure III.-10 : spectres proche infrarouge en réflexion diffuse de la silice Merck K60, suivi de l'hydratation.

### III.3.2.2. Suivi de la réhydratation en régime statique

Les travaux de Carteret ont montré que l'aire de la bande à  $5265 \text{ cm}^{-1}$  (combinaison élongation – déformation des hydroxyles de l'eau) était directement proportionnelle au nombre de molécules d'eau physisorbées en transmission (Carteret, 1999). L'intégration de la bande de l'eau du spectre obtenu à une humidité relative de 25 % (Figure III.-8) donne une aire de 25,7 u.a.. A cette humidité, d'après l'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie (Figure III.-9), la silice adsorbe 6,5 % d'eau en masse. Nous obtenons pour l'aire de la bande de l'eau au bout de 17 heures en régime statique (Figure III.-10) une valeur de 3,4 u.a.. Compte tenu de la proportionnalité entre la quantité d'eau et l'aire infrarouge, la quantité d'eau adsorbée en 17 heures est de 0,9 % en masse de silice sèche. Cette valeur correspond à une humidité relative de 0,7 % d'après les mesures gravimétriques.

Vue la remontée faible de l'humidité relative en 17 heures, nous pourrions envisager la prise de plusieurs spectres à une valeur de  $P/P_0$  inférieure à 0,01. Les premiers tests sont donc positifs concernant la validation du dispositif expérimental aux faibles humidités relatives.

### III.3.2.3. Etalonnage du système de contrôle de l'humidité relative

Le système contrôlant l'humidité doit être étalonné. Dans un premier temps, la source en eau est préparée. De l'eau de qualité mQ (conductivité supérieure à  $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ) est introduite dans le réservoir. Celui-ci est relié à la rampe d'adsorption puis plongé dans de l'azote liquide afin de diminuer considérablement la pression de vapeur (de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr). Après une détente du réservoir dans l'installation, cette dernière est mise sous une pression résiduelle de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr. Le réservoir étant toujours isolé de la rampe, il est réchauffé jusqu'à la température ambiante afin de libérer l'air emprisonné dans la matrice de glace. Il est à nouveau plongé dans de l'azote liquide. Plusieurs cycles de pompage sont effectués jusqu'à ce que la détente ne fasse plus évoluer la pression. D'une manière générale, 4 cycles sont nécessaires. Une fois l'eau purifiée, le système électronique de contrôle de la température de l'eau peut être étalonné. Une température de consigne est imposée. Lorsque cette température est atteinte, la pression ne varie plus. La Figure III.-11 montre la pression mesurée en fonction de la température elle aussi mesurée. L'installation est remise sous vide entre chaque point afin d'éviter l'influence des fuites. Les quatre séries de mesures sont en parfait accord avec les données de référence (CRC Handbook). Les séries n°1 à 3 ont

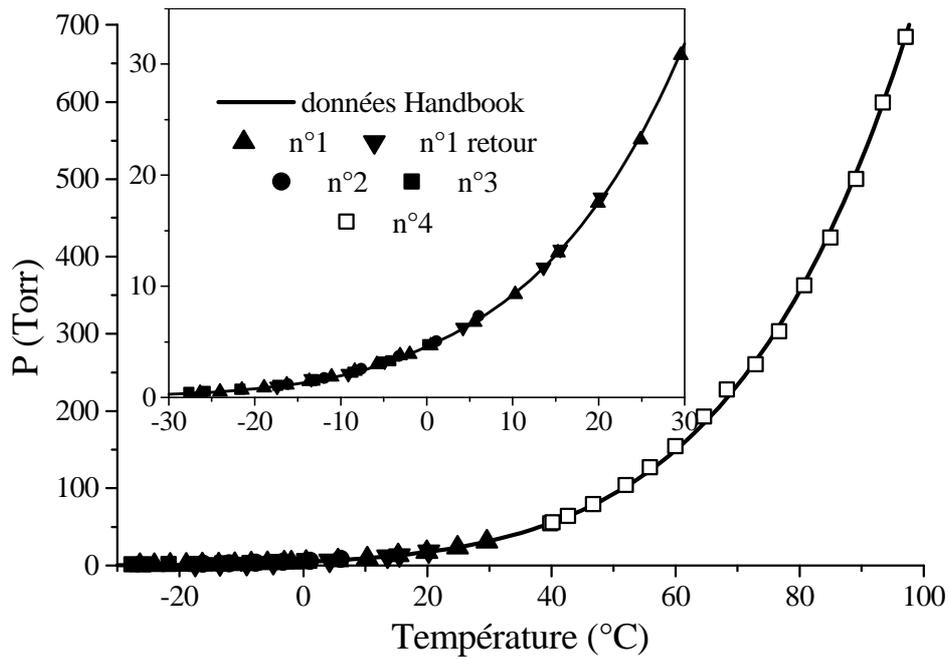


Figure III.-11 : comparaison des pressions d'eau générées par régulation de température aux données de référence (CRC Handbook). Absence d'effet d'hystérèse sur la rampe à vide.

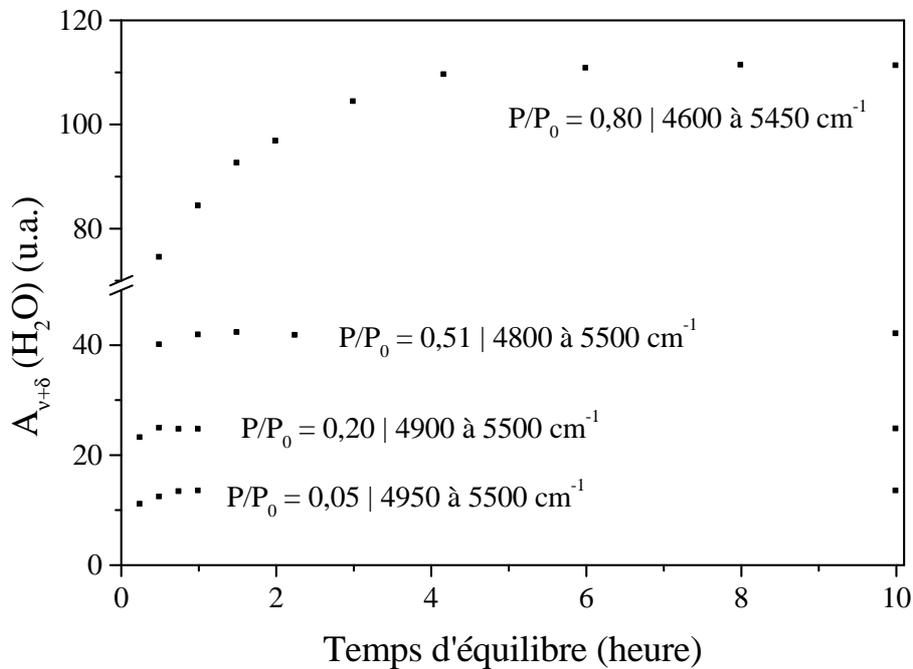


Figure III.-12 : cinétique d'adsorption suivie par l'intégration des bandes de l'eau. Les bornes d'intégration sont données pour chaque  $P/P_0$ .

été réalisées de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $30^{\circ}\text{C}$  correspondant aux acquisitions d'isothermes à  $30^{\circ}\text{C}$ . La série n°4 prolonge les séries précédentes, de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ . La série n°1 comporte un aller et un retour. Le parfait accord entre les deux signifie que le dispositif expérimental n'induit pas de phénomène d'hystérèse.

#### III.3.2.4. Etude préliminaire de la cinétique d'adsorption. Optimisation des conditions d'acquisition de l'isotherme

Afin de pouvoir exploiter les résultats fournis par les isothermes de manière quantitative et interprétable en terme structural, il est nécessaire d'effectuer des mesures lorsque le système échantillon – vapeur d'eau est à l'équilibre. Il est indispensable de s'assurer que les spectres seront pris alors que l'équilibre est atteint. Pour cela, une étude simple de cinétique est menée. Il s'agit d'imposer une pression partielle d'eau constante, puis d'acquérir des spectres à différentes durées. Lorsque la valeur de l'aire de la bande de l'eau ne varie plus, le système est considéré à l'équilibre. Les spectres obtenus (Figure III.-12) révèlent qu'à une humidité relative inférieure à 50 %, l'équilibre d'adsorption est atteint en moins d'une heure. En revanche, à plus de 50 %, une durée minimum de six heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre. En plus des résultats présentés ci-dessous, des mesures à 24 heures confirment la stabilité de l'équilibre. Il est à noter qu'aux premiers instants de l'adsorption, la température de l'échantillon s'élève, ce qui est conforme à la réaction exothermique d'adsorption. Puis à l'approche du temps d'équilibre, la température diminue jusqu'à retrouver sa valeur antérieure à l'augmentation de  $P/P_0$ . Ce phénomène est également observé en désorption, mais avec une diminution de température – réaction endothermique – avant l'équilibre.

Les conditions optimisées de l'acquisition des isothermes d'adsorption d'eau sur la silice Merck K60 (environ 300 mg) sont bien établies et permettent d'obtenir des résultats très répétitifs comme il le sera montré plus tard (III.3.2.5). L'échantillon est tout d'abord préparé en effectuant sa déshydratation pendant 1 heure à  $100^{\circ}\text{C}$  puis 60 heures à  $30^{\circ}\text{C}$  sous un vide secondaire de  $10^{-4}$  Torr. Ensuite, l'adsorption peut débuter par la mise en équilibre de la pression d'eau dans la rampe pendant 5 minutes, l'échantillon étant isolé. L'échantillon est mis en contact avec la vapeur d'eau pendant une heure si  $P/P_0$  est inférieur à 0,5 ou pendant six heures si  $P/P_0$  est supérieur 0,5. Le spectre est acquis en plusieurs accumulations, selon la méthode définie précédemment (III.2.2.3). Les conditions expérimentales telles que la température de l'échantillon et celle du réservoir d'eau, la pression dans l'installation et l'énergie du faisceau

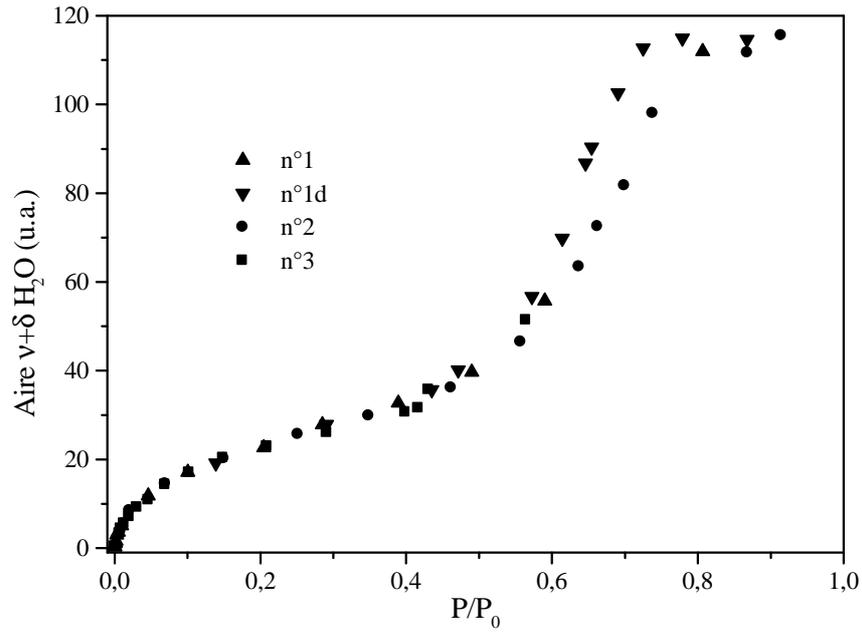


Figure III.-13 : superposition de résultats provenant de différentes expériences.

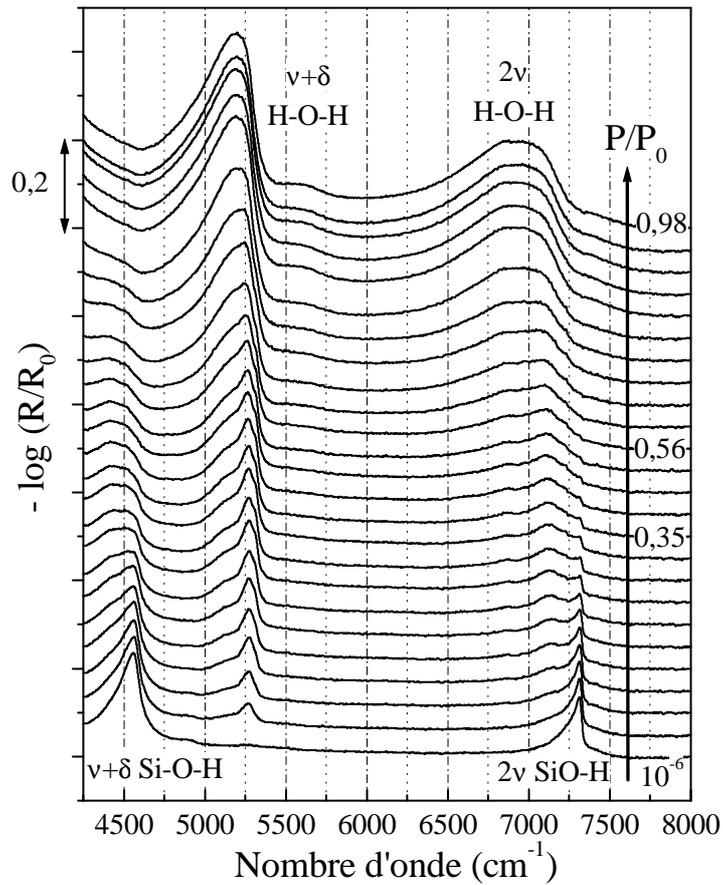


Figure III.-14 : spectres proche infrarouge de la silice Merck K60 sous différentes humidités relatives.

infrarouge diffusé par l'échantillon sont relevées. Ce dernier est alors isolé et la consigne de température de la source en eau peut-être incrémentée. Le même protocole est utilisé pour la désorption.

### III.3.2.5. Répétabilité des mesures

Dans le but de vérifier la répétabilité des mesures, plusieurs expériences sur le même échantillon de silice ont été menées avec des prises différentes de l'échantillon. La Figure III.-13 présente deux isothermes. La première est composée des branches d'adsorption (n°1) et de désorption (n°1d). Les deux suivantes, n°2 et n°3, ont été ensuite enregistrées en adsorption uniquement à des intervalles de plusieurs semaines sur deux nouvelles prises de Merck K60. La correspondance entre les 3 expériences montre l'indépendance des mesures vis-à-vis des réglages optiques et du mode d'introduction de l'échantillon.

## III.3.3. Application du dispositif à une étude succincte de la silice

### III.3.3.1. Les spectres : les différents états de l'eau

Les spectres obtenus à différents  $P/P_0$  sont présentés Figure III.-14. Le premier spectre à faible pression ( $3.10^{-5}$  Torr soit moins de  $10^{-6}$  en  $P/P_0$ ) présente principalement deux bandes, une à  $4560\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $7312\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement à la combinaison  $\nu+\delta$  et à l'harmonique  $2\nu$  de SiOH. L'absence de signal autour de  $5200\text{ cm}^{-1}$  montre que l'échantillon est totalement déshydraté. Lorsque  $P/P_0$  augmente, le signal dans la région des combinaisons de l'eau augmente traduisant l'hydratation de la silice. Parallèlement, les bandes des harmoniques de l'eau croissent aussi. Concernant les signaux des silanols, la présence de molécules d'eau perturbe fortement ces derniers et entraîne un déplacement des bandes des harmoniques et des combinaisons vers les plus bas nombres d'onde. La bande des harmoniques SiOH est encore bien résolue à 0,35 en  $P/P_0$  ce qui suggère l'existence de silanols isolés et non encore perturbés par les molécules d'eau. Il faut atteindre plus de 0,5 en  $P/P_0$  pour que cette bande glisse totalement vers les bas nombres d'onde. Cette valeur d'humidité relative correspond à plus de deux couches d'eau adsorbée. Cette description en couche n'est que statistique et Carteret a montré, par exemple, que des clusters d'eau se forment autour de sites hydrophiles constitués d'au moins deux silanols alors que des silanols isolés subsistent sans molécule d'eau, pouvant être considérés comme hydrophobes (Carteret, 1999). Il est important de noter que les massifs des combinaisons de l'eau et des silanols restent

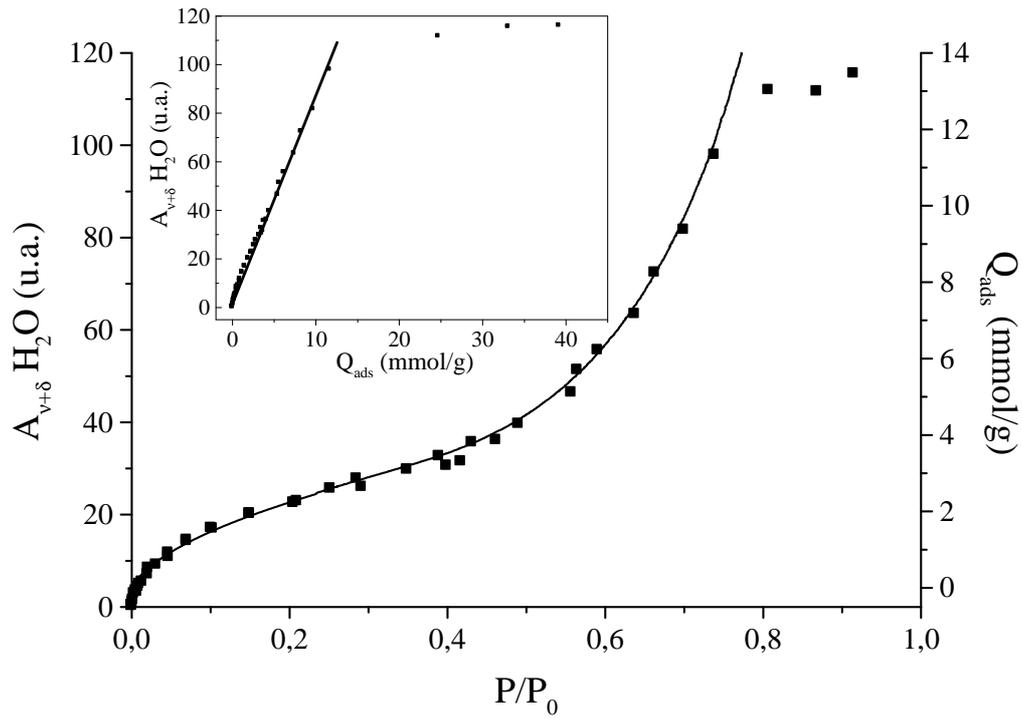


Figure III.-15 : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau obtenues par gravimétrie (trait continu, mmol/g) et par spectroscopie proche infrarouge (carré).

bien séparés malgré l'hydratation, alors que la région des harmoniques sépare moins bien les deux massifs.

### III.3.3.2. L'isotherme : la quantité d'eau

Chaque spectre enregistré est intégré dans la région spectrale des combinaisons de l'eau. Pour les faibles pressions d'eau, les bornes d'intégration sont 4950 et 5500  $\text{cm}^{-1}$  alors qu'elles deviennent 4600 et 5500  $\text{cm}^{-1}$  aux hautes valeurs de  $P/P_0$ . A chaque  $P/P_0$  correspond alors une aire exprimée en unité arbitraire. L'ensemble des aires est représenté en fonction de  $P/P_0$  sur la Figure III.-15. La comparaison à l'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie permet de valider l'aspect quantitatif de la méthode utilisée dans cette étude jusqu'à  $P/P_0 = 0,7$ . L'encart de la Figure III.-15 montre que la relation entre l'aire de la bande de combinaison de l'eau et la quantité d'eau adsorbée par gravimétrie est linéaire, jusqu'à  $P/P_0=0,7$ . Au delà, les deux méthodes ne coïncident plus, la quantité d'eau mesurée par gravimétrie devenant beaucoup plus importante. Deux hypothèses sont envisagées : les mesures par gravimétrie surestiment la quantité d'eau à cause d'une condensation sur un point froid et/ou les mesures en proche infrarouge ne sont plus quantitatives sur l'eau de condensation en inter-granulaire. Sur ce type d'échantillon, il s'est avéré que pour atteindre les conditions de quasi-équilibre, le flux de vapeur d'eau doit être très faible pour éviter toute condensation.

En conclusion, les spectroscopies vibrationnelles sont tout à fait adaptées à l'étude des interfaces eau – matériaux ; le domaine du proche infrarouge nous renseignera tant quantitativement que qualitativement sur les hydroxyles portés par les molécules d'eau et par les matériaux comme les argiles. La spectroscopie de diffusion Raman apportera davantage d'informations sur le réseau de ces derniers. Afin de décrire finement différents états d'hydratation, nous avons développé un outil qui nous permet d'acquérir des spectres de vibrations des échantillons sous humidité contrôlée. Ce dispositif a été validé expérimentalement sur une silice de référence. Une fois les spectres proche infrarouge enregistrés, leur traitement permet notamment de construire des isothermes d'adsorption d'eau quantitative.

page intentionnellement blanche

Description détaillée de l'hydratation d'une  
saponite

<b>IV.1. LES SAPONITES ÉTUDIÉES.....</b>	<b>57</b>
IV.1.1. MINÉRALOGIE.....	57
IV.1.2. MODE DE SYNTHÈSE .....	59
<b>IV.2. ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA SAPONITE 0,7 NA .....</b>	<b>59</b>
IV.2.1. LES SPECTRES PROCHE INFRAROUGE.....	61
IV.2.1.1. Attribution succincte .....	61
IV.2.1.2. Conditions particulières de traitement des spectres .....	63
IV.2.2. DESCRIPTION DES ISOTHERMES : LA QUANTITÉ D'EAU ADSORBÉE .....	65
IV.2.3. ÉVOLUTION DE LA DISTANCE INTERLAMELLAIRE EN FONCTION DE L'HUMIDITÉ RELATIVE .....	67
IV.2.4. LES ÉTAPES DE L'HYDRATATION.....	67
IV.2.4.1. Les premières molécules d'eau ( $0,000 < P/P_0 < 0,002$ ).....	67
IV.2.4.2. Hydratation des cations des surfaces basales externes ( $0,00 < P/P_0 < 0,02$ ).....	71
IV.2.4.3. Première phase d'hydratation des cations internes ( $0,02 < P/P_0 < 0,05$ ) .....	73
IV.2.4.4. Hydratation des cations internes accompagnée de la sortie de leur cavité ditrigonale ( $0,05 < P/P_0 < 0,15$ ).....	75
IV.2.4.5. Plateau : remplissage de l'espace interfoliaire à 12,3 Å ( $0,15 < P/P_0 < 0,50$ ) .....	79
IV.2.4.6. Reprise du gonflement ( $0,50 < P/P_0 < 0,70$ ) .....	81
IV.2.4.7. Remplissage de la porosité intergranulaire ( $P/P_0 > 0,70$ ) .....	85
<b>IV.3. ETUDE SUCCINCTE DE L'HYSTÉRÈSE DE DÉSORPTION (0,5 NA).....</b>	<b>85</b>
<b>IV.4. ECHANGE ISOTOPIQUE H<sub>2</sub>O / D<sub>2</sub>O.....</b>	<b>85</b>
IV.4.1. PROTOCOLE D'ÉCHANGE.....	87
IV.4.2. CONSÉQUENCES DE LA DEUTÉRATION POUR MGOH ET H <sub>2</sub> O .....	87
IV.4.3. ANALYSE DES SPECTRES PROCHE INFRAROUGE DE LA SAPONITE 0,5 NA.....	87
<b>IV.5. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS .....</b>	<b>89</b>
IV.5.1. LES ÉTAPES DE L' ADSORPTION DES MOLÉCULES D'EAU SUR LA SAPONITE 0,7 NA .....	89
IV.5.2. LES RÉSULTATS ENCORE INEXPLOITÉS SUR CET ÉCHANTILLON .....	89
IV.5.3. LES PARAMÈTRES PERTINENTS DE L'HYDRATATION À ÉTUDIER .....	90

## IV. Description détaillée de l'hydratation d'une saponite

Afin d'extraire les paramètres pertinents à la description des phénomènes d'hydratation - déshydratation dans les argiles, nous avons choisi d'avoir, dans un premier temps, un matériau aux paramètres physico-chimiques contrôlés. Les saponites de synthèse,  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{z+}_{x/z}$ , ont été sélectionnées parce que leur composition cristallographique est rigoureusement contrôlée, et leur charge  $x$  peut être modulée lors de la synthèse afin de couvrir un large domaine (saponites de basses et hautes charges, i.e. 0,3 à 0,7 par demi-maille). Nous avons réalisé des expériences de synthèse de saponites après avoir mené une revue bibliographique. Cependant, les expériences n'ayant abouti qu'à des matériaux non cristallisés, nous avons confié ces synthèses à un spécialiste, J.-L. Robert de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans.

Notre étude s'intéressant à l'équilibre vapeur d'eau – argile, nous décrivons l'hydratation des matériaux dans la gamme de  $P/P_0$  de 0 à 0,95 environ. Cette gamme d'humidité relative correspond à la phase de gonflement cristallin décrite dès 1954 par Norrish (Norrish, 1954).

Dans ce chapitre, nous décrivons succinctement la minéralogie et le mode de synthèse des saponites étudiées. Ensuite, à l'aide d'une approche pluridisciplinaire combinant expériences et simulations, nous détaillons les différentes étapes du gonflement cristallin à l'échelle moléculaire en suivant l'isotherme d'adsorption de la saponite 0,7 Na. Cet échantillon a été choisi car il présente la charge la plus élevée que nous pouvons obtenir ; ainsi, nous exaltons l'effet de la charge et de la densité des cations compensateurs. Pour chaque étape, nous localisons le cation et les molécules d'eau adsorbées. Puis, l'hystérèse de désorption est décrite. Enfin, dans le but d'affiner l'attribution des modes de vibration impliquant des hydroxyles, une étude de l'échange isotopique H/D est présentée.

### IV.1. Les saponites étudiées

#### IV.1.1. Minéralogie

Les saponites sont des argiles trioctaédriques de la famille des smectites. La substitution est dite tétraédrique (silicium par aluminium). La Figure IV.-1 montre l'empilement TOT – tétraèdre–octaèdre–tétraèdre – et l'espace interfoliaire où les cations compensent la charge négative des feuillets provenant des substitutions. La représentation à l'échelle atomique Figure IV.-2 est focalisée sur une cavité ditrigonale présentant un hydroxyle et une substitution Si par Al. Dans la formule brute (Équation IV.-1), M représente le cation compensateur qui est échangeable. Dans la suite de ce mémoire, seules les saponites

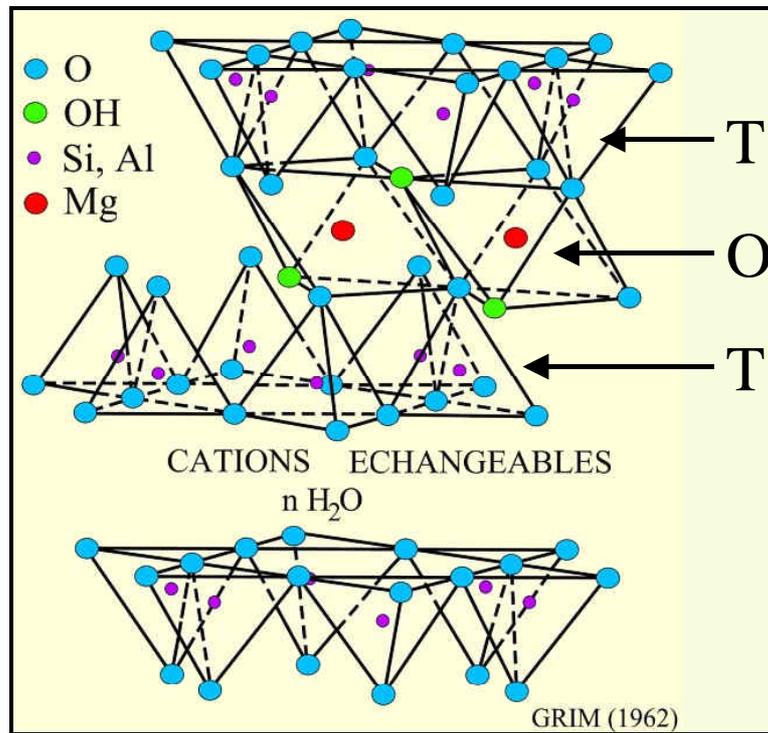


Figure IV.-1 : représentation d'une smectite trioctaédrique d'après Grim (Grim, 1962).

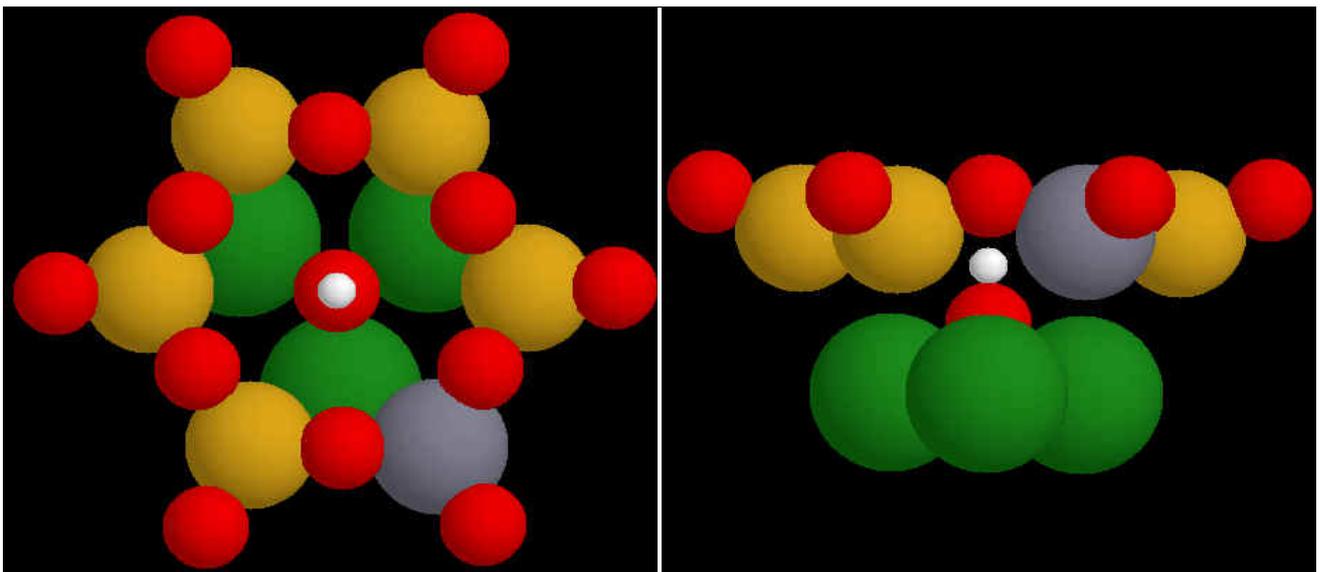


Figure IV.-2 : représentation à l'échelle moléculaire d'une cavité ditrigonale présentant une substitution non compensée. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2).

sodiques, potassiques et calciques sont étudiées. La charge notée  $x$  est la charge calculée sur la demi-maille. Pour une saponite, cette charge est généralement comprise entre 0,3 et 0,7. Trois charges sont étudiées : 0,4 ; 0,5 et 0,7. Rappelons ici que la charge de la montmorillonite, argile dioctaédrique, extraite de la bentonite MX-80 qui fait l'objet de nombreuses études comme matériau de la barrière ouvragée est de l'ordre de 0,35.

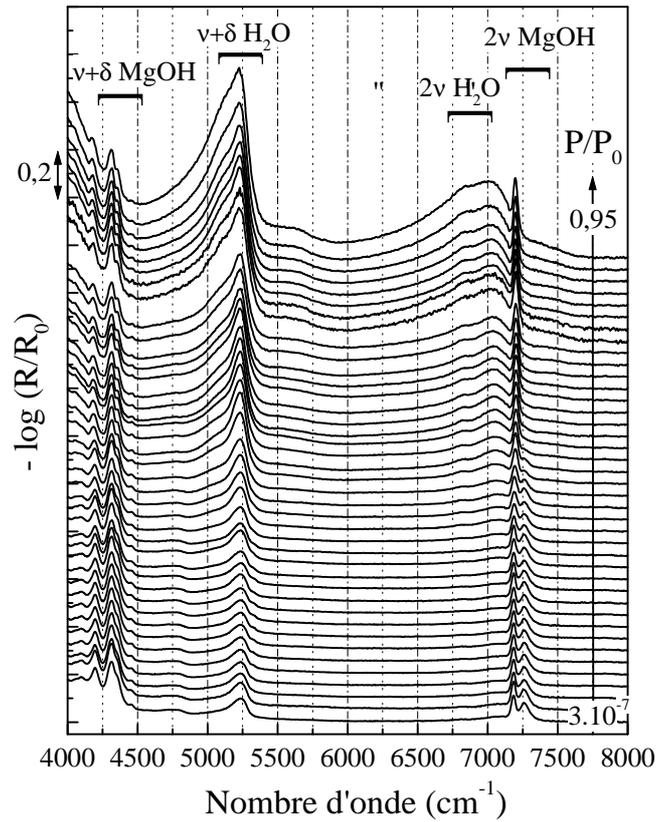


#### IV.1.2. Mode de synthèse

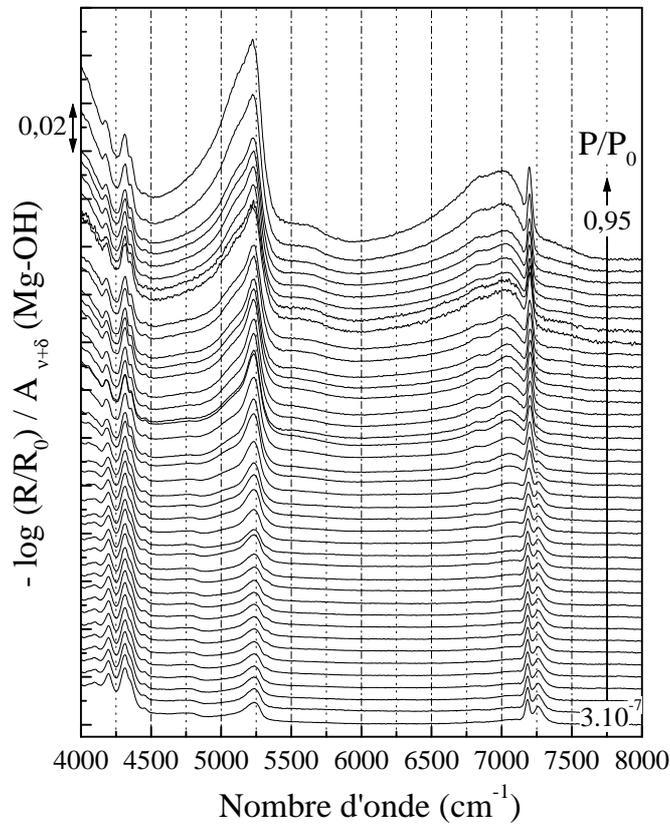
Les échantillons de saponite utilisés dans cette étude ont été synthétisés par J.-L. Robert à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Lors de ces synthèses, un gel est obtenu par coprécipitation selon la méthode de Hamilton *et al.* à partir de solutions titrées ultra-pures de  $Na_2CO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$  et de tétraéthylorthosilicate (Hamilton and Henderson, 1968). Les quantités de chaque constituant imposent la charge de l'argile. Ce gel est placé dans un autoclave à 400°C sous une pression d'eau de 1 kbar pendant 4 semaines (Bergaoui *et al.*, 1995). Les saponites obtenues sont sodiques et pour d'autres cations il convient d'effectuer des échanges. La charge précise est donnée par la mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) dont la méthode est présentée en annexes (XI.5.).

#### IV.2. Etude de l'hydratation de la saponite 0,7 Na

La compréhension du phénomène d'hydratation a nécessité une approche pluridisciplinaire. Les spectroscopies de vibration ont été associées à d'autres techniques et méthodes : gravimétrie d'adsorption d'eau (LEM, annexes XI.2.), analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) (LEM, annexes XI.3.), diffraction des rayons X sous humidité contrôlée (LEM, annexes XI.1.), diffraction de neutrons sous humidité contrôlée (ILL, annexes XI.4.) et simulation Grand Canonique Monte Carlo (GCMC) (CRMD, annexes XI.7.1.). L'analyse concomitante des résultats provenant de ces différentes techniques permet de décrire à la fois l'eau adsorbée et les feuillets argileux à différentes humidités. Les isothermes obtenues par gravimétrie, spectroscopie proche infrarouge et simulation GCMC permettent de séparer différentes étapes d'hydratation car l'échelle en  $P/P_0$  est liée par les lois de la thermodynamique à une échelle en énergie d'adsorption. C'est ainsi qu'aux zones de pression d'eau faible, les énergies d'adsorption des molécules correspondantes sont élevées. Les isothermes fournissent également des informations sur la quantité adsorbée. Les spectres proche infrarouge et de diffusion Raman permettent d'obtenir une sorte de photographie instantanée du système eau - argile à chaque humidité. Il est ainsi possible de décrire les interactions dans ce



**Figure IV.-3 : spectres proche infrarouge de la saponite 0,7 Na sous différentes humidités, à 30°C.**



**Figure IV.-4 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous différentes humidités, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .**

système tout au long de l'isotherme. Moyennant une étude approfondie des spectres, les spectroscopies de vibration permettent de relier ces différents résultats de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Les simulations permettent d'obtenir à chaque point de l'isotherme GCMC une moyenne des coordonnées des atomes. Par la suite, outre l'isotherme d'adsorption simulée, seules les représentations des atomes de deux feuillets et d'un interfoliaire sont décrites en fonction de l'humidité relative. Le but est de confirmer par simple visualisation les hypothèses avancées quand l'organisation des molécules d'eau dans l'interfoliaire.

#### IV.2.1. Les spectres proche infrarouge

##### IV.2.1.1. Attribution succincte

Les spectres proche infrarouge acquis selon la méthode décrite en III.2.2.4. sont présentés Figure IV.-3.

De 4000 à 4500  $\text{cm}^{-1}$ , le massif composé de plusieurs bandes est attribué à diverses combinaisons  $\nu+\delta$  Mg-O-H ( $3674 \text{ cm}^{-1} < \nu < 3710 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau V.-3) et  $620 \text{ cm}^{-1} < \delta < 690 \text{ cm}^{-1}$  (Russell and Farmer, 1970 ; Farmer, 1974 ; Pelletier, 1999)). Une attribution précise est donnée dans le chapitre V (V.1.1.3.) grâce à l'étude de plusieurs charges. L'évolution de ce massif lors de l'augmentation de la pression d'eau est due à la modification de l'environnement des hydroxyles.

La région spectrale de 4600 à 6000  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée exclusivement à la combinaison  $\nu+\delta$  des molécules d'eau. Cette région est très riche en informations concernant la structure de l'eau grâce à ses composantes qui varient lors de l'hydratation (II.4.).

Le dernier domaine spectral présenté se situe de 6500 à 7500  $\text{cm}^{-1}$ . A ces nombres d'onde correspondent les harmoniques  $2\nu$  des élongations, les combinaisons  $\nu'+\nu''$  d'élongations différentes et les combinaisons  $\nu+2\delta$  des élongations et déformations des hydroxyles structuraux et de l'eau. Les deux bandes croissant lors de l'hydratation vers 6800 et 7000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux molécules d'eau. Pour des humidités faibles, deux bandes correspondant aux hydroxyles structuraux liés aux atomes de magnésium sont pointées à 7185 et 7265  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux bandes reflètent l'existence de deux types d'hydroxyle portés par les atomes de magnésium. Certaines cavités ditrigonales présentent un cation sodium qui compense la lacune de charge due à la substitution Si par Al. Ainsi, certains OH ont dans leur environnement un cation tandis que les autres qui appartiennent à des cavités sans substitution pointent leur atome d'hydrogène vers la cavité libre. La présence de  $\text{Na}^+$  contraint la liaison MgO-H

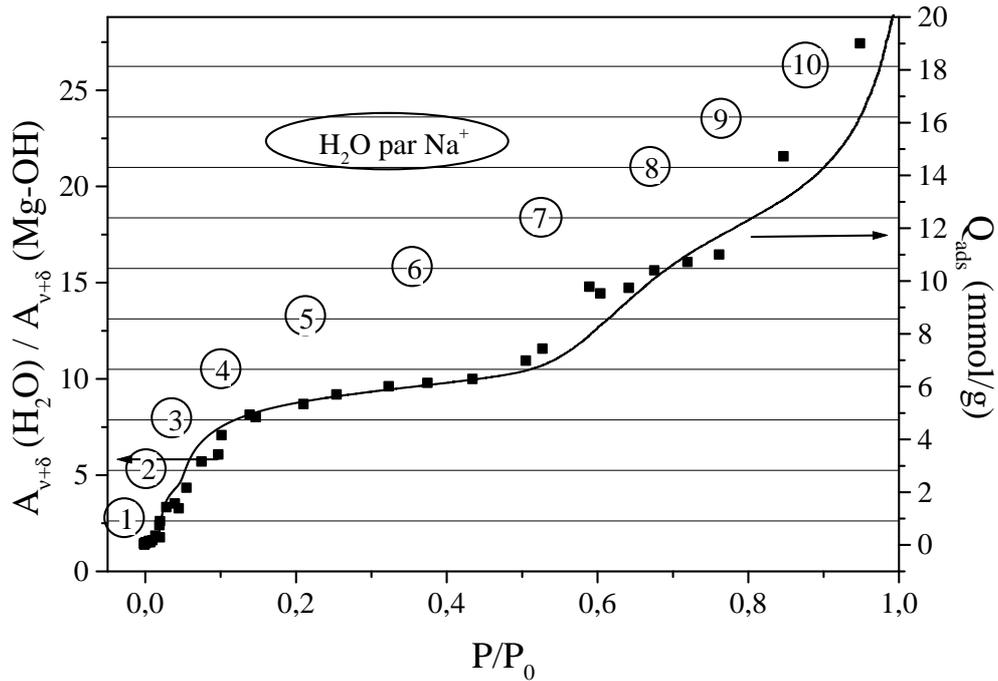


Figure IV.-5 : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau par gravimétrie (trait continu, mmol/g) et PIR normé (carrés) de la saponite 0,7 Na, à 30°C. Normation par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $cm^{-1}$ . Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation, nombres en cerclés.

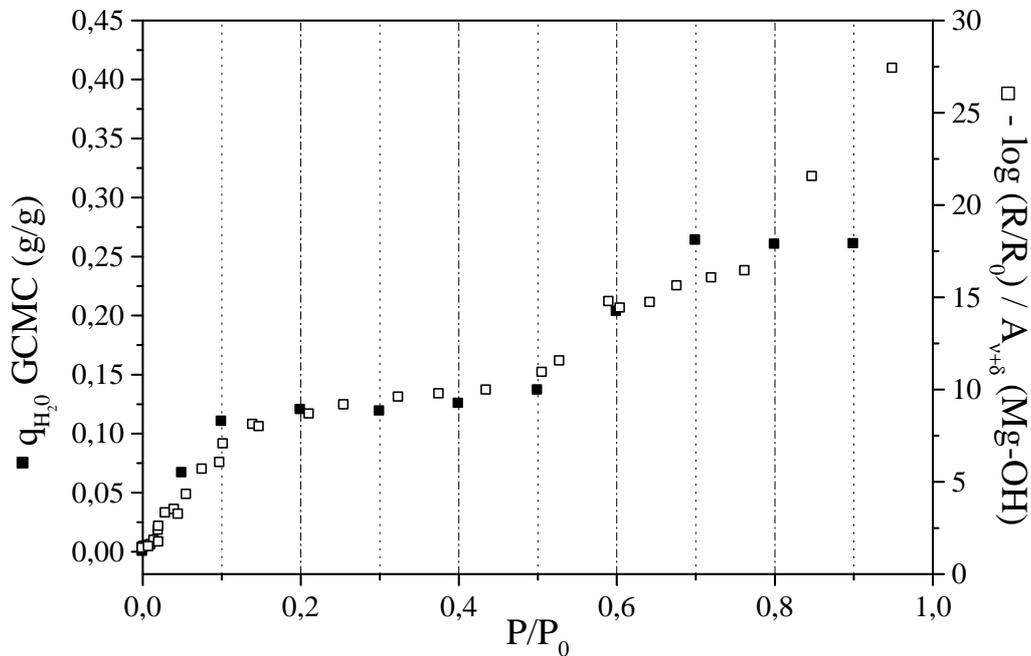


Figure IV.-6 : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau obtenues par simulation GCMC (carré plein, g/g) et par spectroscopie proche infrarouge (carré vide) de la saponite 0,7 Na, à 30°C. Normation des résultats proche infrarouge par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $cm^{-1}$ .

ce qui explique un nombre d'onde plus élevé. Cette tendance est contraire à celle rencontrée dans les perturbations par des accepteurs de liaison hydrogène car la perturbation est assurée par un cation qui tend à réduire la longueur de la liaison O-H. Lorsque l'humidité relative augmente, ces deux bandes MgO-H fusionnent en une seule à un nombre d'onde intermédiaire,  $7205\text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.2.1.2. Conditions particulières de traitement des spectres

Le protocole de traitement des spectres présenté précédemment en III.2.2.4. est modifié pour tenir compte du gonflement. En effet, lors de l'hydratation, les échantillons de saponites gonflent ce qui entraîne des changements au niveau des trajets optiques des faisceaux infrarouge incident et diffusé. Il est alors nécessaire de normer les spectres.

L'ajout d'une référence interne est à proscrire autant que possible car elle pourrait interagir avec l'eau lors de l'hydratation induisant alors un doute quant à la localisation de l'eau adsorbée sur l'échantillon ou sur la référence interne. Dans le cas des saponites, une référence interne est déjà contenue dans l'échantillon. Il s'agit des hydroxyles structuraux. Ils sont visibles de  $4000$  à  $4500\text{ cm}^{-1}$  pour les combinaisons et de  $7000$  à  $7500\text{ cm}^{-1}$  pour les harmoniques. Cette dernière zone est difficilement exploitable du point de vue quantitatif car les modifications spectrales dues aux bandes de l'eau sont trop importantes. Afin de déterminer quelle est la contribution du signal des harmoniques des hydroxyles structuraux parmi le massif des harmoniques de l'eau, il faudrait effectuer des décompositions. A des humidités élevées, ce traitement du signal serait plus qu'hasardeux compte tenu du recouvrement de la bande fine des hydroxyles structuraux par les bandes larges et intenses de l'eau. La région des combinaisons,  $4100$ - $4400\text{ cm}^{-1}$ , ne présente que les signaux des MgOH. Après soustraction du pied des bandes fondamentales considéré comme une tangente, la valeur de l'intensité intégrée est proportionnelle aux nombres d'hydroxyles structuraux et donc à la quantité de matière sondée.

Les résultats qui sont présentés dans la suite seront donc qualifiés de normés lorsque les valeurs liées aux données infrarouge ( $-\log(R/R_0)$  ou intensités intégrées) seront divisées par l'intensité intégrée du massif des combinaisons de MgOH, de  $4250$  à  $4430\text{ cm}^{-1}$ . Dans un souci d'allègement des légendes des axes, les unités ne sont pas mentionnées :  $-\log(R/R_0)$  est sans unité et  $A_{\nu+\delta}$  est en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres présentés Figure IV.-3 une fois normés sont présentés Figure IV.-4.

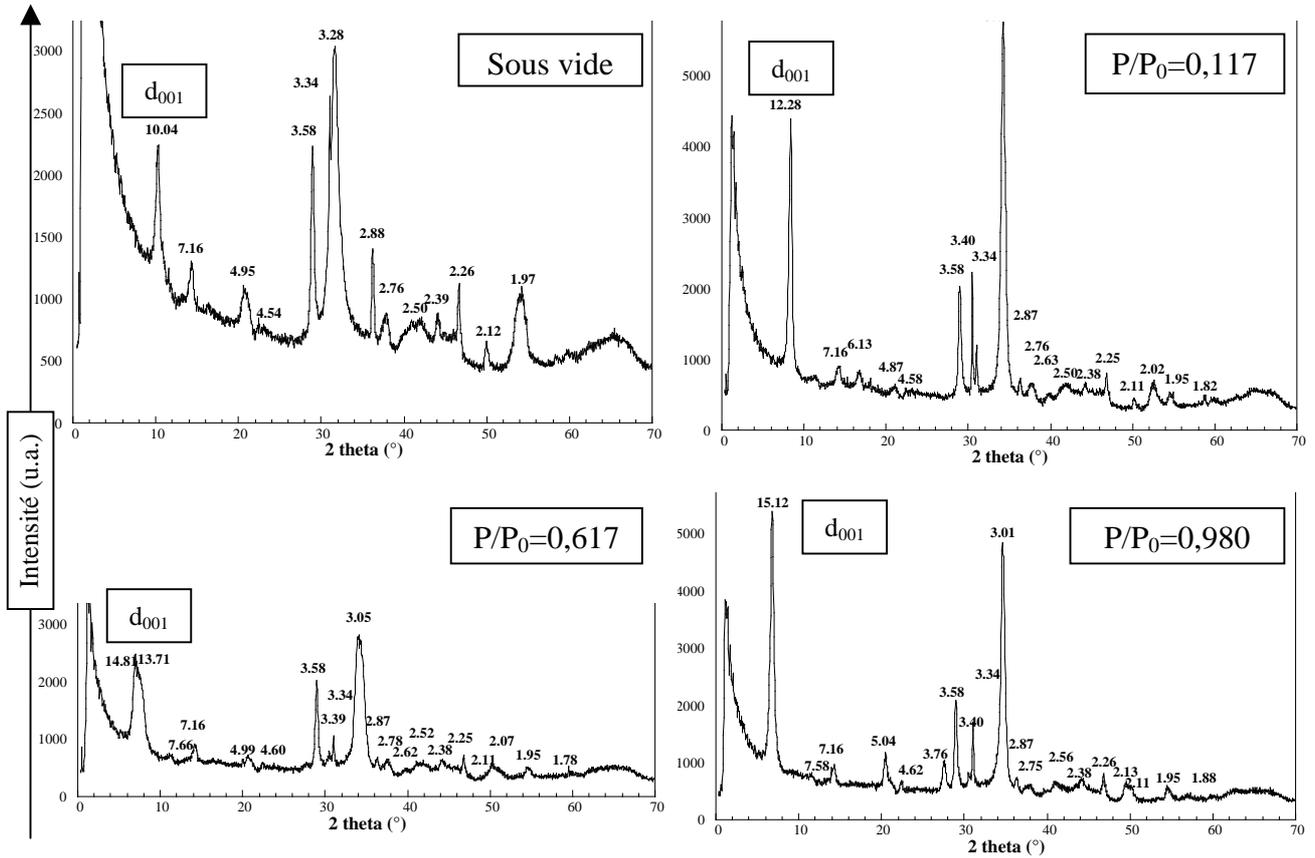


Figure IV.-7 : clichés de diffraction de la saponite 0,7 Na sous différentes humidités relatives, à 30°C.

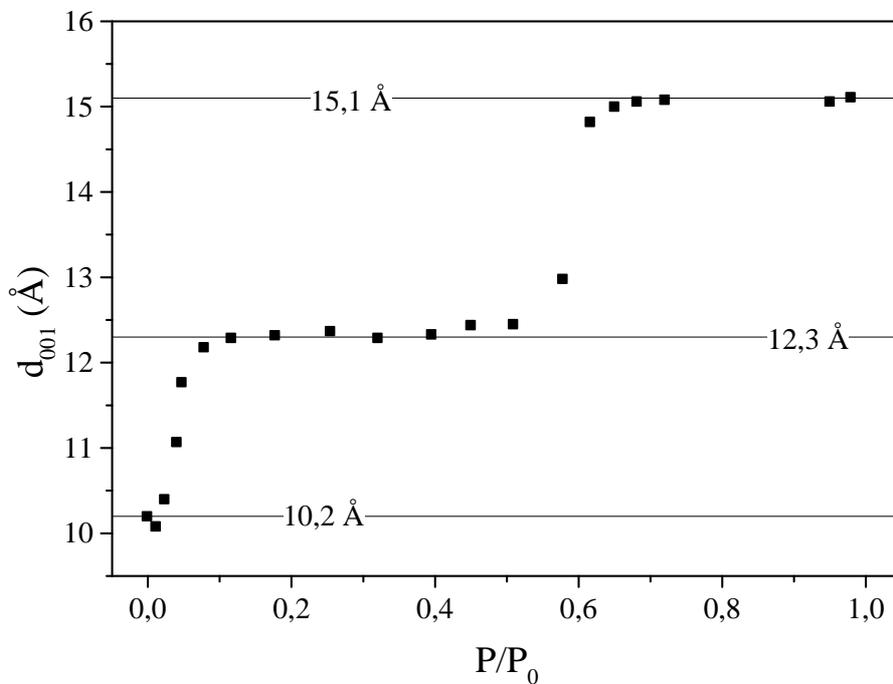


Figure IV.-8 : représentation de la distance interlamellaire  $d_{001}$  mesurée par DRX en fonction de  $P/P_0$  pour la saponite 0,7 Na, à 30°C.

## IV.2.2. Description des isothermes : la quantité d'eau adsorbée

La Figure IV.-5 représente simultanément les isothermes d'adsorption d'eau de la saponite 0,7 Na à l'aide des deux techniques gravimétrique et spectroscopique. Les deux sont en assez bon accord. L'aspect quantitatif du proche infrarouge a déjà été montré lors de l'étude de la silice au chapitre III (III.3.3.2.). La valeur du zéro de la mesure gravimétrique est prise pour l'échantillon préalablement déshydraté sous vide à 110°C. Or, dans ces conditions, des molécules d'eau sont encore présentes comme le montrent le proche infrarouge (Figure IV.-4, combinaison  $\nu+\delta$  à 5236  $\text{cm}^{-1}$ ). L'intégration de la bande de l'eau donne le premier point de l'isotherme qui correspond à une valeur moyenne du nombre de molécules d'eau par sodium de 0,5. Une échelle en nombre de molécules d'eau par cation peut ainsi être construite. Le nombre de cations par demi-maille est 0,64 (i.e. 0,7) d'après les mesures de capacité d'échange cationique (annexes, XI.5.) dont les résultats sont présentés au chapitre V et Tableau V.-2. Des mesures par ATVC ont été menées sur cet échantillon et révèlent 0,6 molécule d'eau par cation après un dégazage à 110°C (Michot *et al.*, 2004). Les deux techniques sont en bon accord ; l'écart observé s'explique par les conditions de dégazage qui ne sont pas parfaitement identiques. L'installation décrite en III.2.1.3. permet, par exemple, d'obtenir un vide limite meilleur que  $10^{-2}$  Pa ce qui est inférieur à celui obtenu par l'installation permettant les mesures d'ATVC (2 Pa).

La demi-sphère d'hydratation du sodium correspondant à 3 molécules d'eau est atteinte dès 15 % d'humidité. Cette quantité augmente faiblement jusqu'à 50 %, avec l'ajout d'une molécule d'eau par cation. A partir de cette humidité et jusqu'à 65 %, la quantité d'eau adsorbée augmente fortement, passant de 4 à 6 molécules d'eau. De 65 à 75 % d'humidité relative, la quantité d'eau n'augmente que très faiblement. Enfin, de 75 à 90 %, l'augmentation de la quantité d'eau est à nouveau très forte avec plus de 3 molécules d'eau par cation.

L'isotherme d'adsorption d'eau obtenue par simulation GCMC est en très bon accord avec celle obtenue par spectroscopie jusque  $P/P_0=0,75$  (Figure IV.-6). Au delà, la quantité d'eau simulée est constante alors que celle mesurée continue d'augmenter. Cette apparente divergence s'explique par le comportement de la distance interlamellaire en fonction de  $P/P_0$  (ci-après).

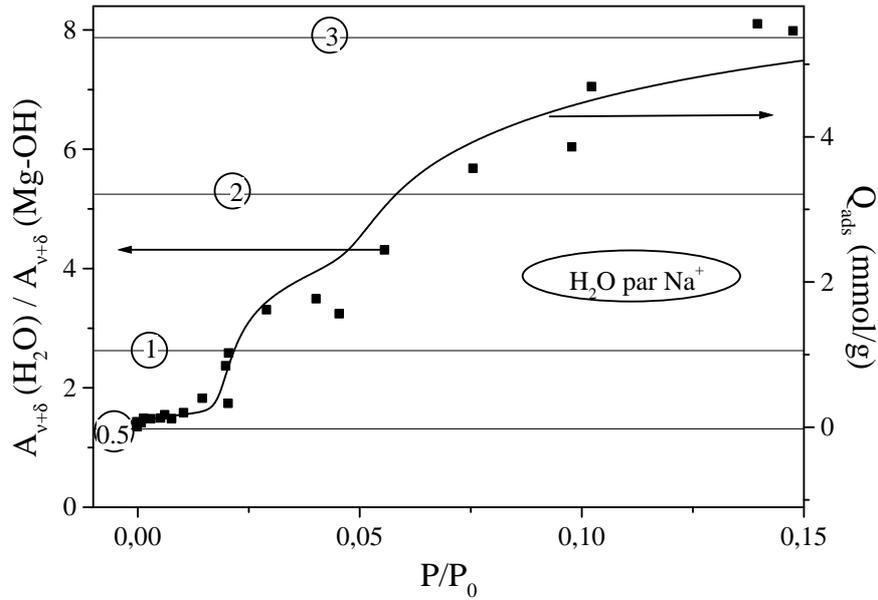


Figure IV.-9 : agrandissement de la région des faibles humidités relatives de la Figure IV.-5 (30°C).

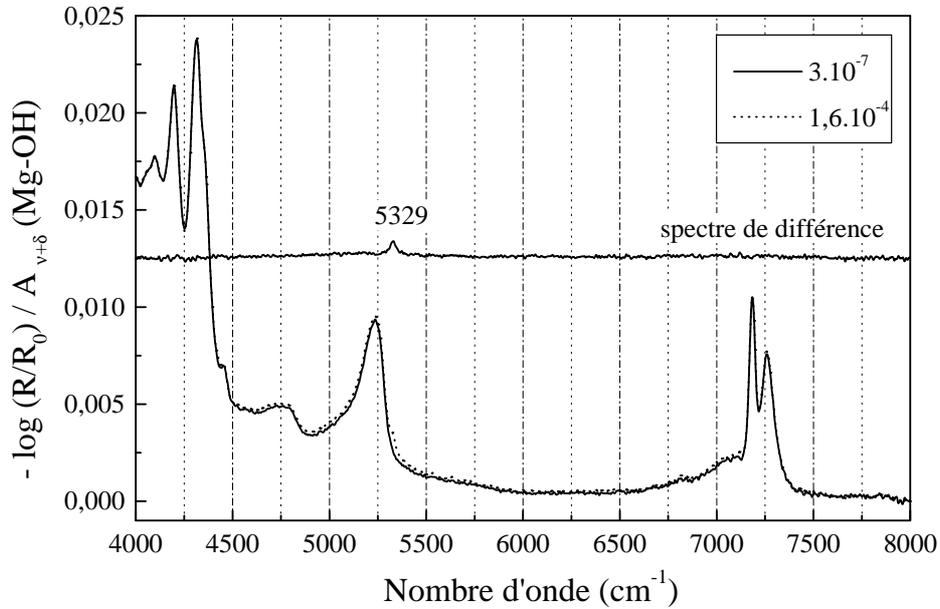


Figure IV.-10 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na à 30°C à l'état déshydraté et sous une humidité relative très faible et spectre de différence. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .

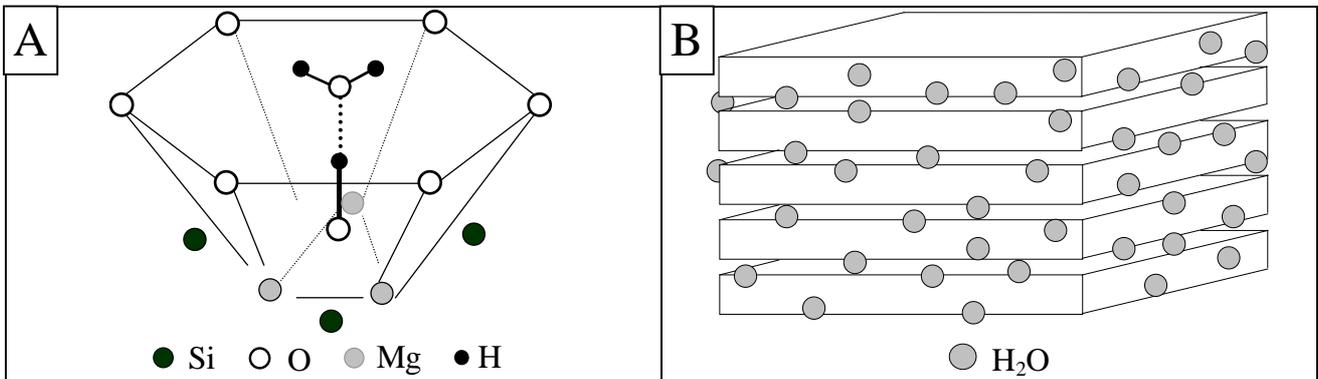


Figure IV.-11 : représentations schématiques de l'adsorption d'une molécule d'eau : A dans une cavité ditrigonale. B aux surfaces latérales.

### IV.2.3. Evolution de la distance interlamellaire en fonction de l'humidité relative

Des clichés de diffraction des rayons X sont représentés Figure IV.-7 à quatre humidités relatives différentes. En relevant sur chaque cliché la position de la raie (001), il est possible de tracer l'évolution de la distance interlamellaire  $d_{001}$  en fonction de  $P/P_0$  (Figure IV.-8). Cette figure montre que le gonflement s'effectue brutalement en deux étapes. La distance interlamellaire initiale de l'échantillon déshydraté sous vide est de 10,2 Å. Le premier gonflement commence très tôt, dès 2 % d'humidité relative. La fin de cette première étape a lieu à 10 % pour une distance de 12,3 Å. La distance interlamellaire reste alors constante jusqu'à 50 %. La seconde étape de gonflement est tout aussi brutale car le passage de 12,3 Å à 15,1 Å s'effectue de 50 à 60 % d'humidité relative. La distance interlamellaire est alors constante jusqu'à la condensation. Cette simple analyse qualitative permet d'envisager que l'eau adsorbée à partir de 75 % d'humidité relative est de l'eau en intergrain ou porale que ni la diffraction de rayons X ni la simulation GCMC ne permettent de comptabiliser.

### IV.2.4. Les étapes de l'hydratation

L'agrandissement des isothermes de 0,00 à 0,15 en  $P/P_0$  présenté Figure IV.-9 révèle des sous marches, de 0,00 à 0,02 et de 0,02 à 0,05 en  $P/P_0$ . Ces zones aux faibles humidités correspondent à l'adsorption de molécules d'eau ayant une très forte affinité pour l'échantillon.

#### IV.2.4.1. Les premières molécules d'eau ( $0,000 < P/P_0 < 0,002$ )

Les spectres proche infrarouge à très faible pression de vapeur d'eau (Figure IV.-10) révèlent l'apparition d'une épaulement à  $5329 \text{ cm}^{-1}$  dans le massif principal à  $5236 \text{ cm}^{-1}$  provenant des molécules d'eau initialement présentes sur les cations sodium ( $0,5 \text{ H}_2\text{O}$  par  $\text{Na}^+$ ). Cette fréquence est caractéristique d'une molécule d'eau qui possède ses deux hydrogènes quasiment libres comme dans la vapeur d'eau ( $5331 \text{ cm}^{-1}$  (Nelson and Benedict, 1948)). Cette molécule est liée par l'oxygène avec ses deux protons pointant vers le vide. Les spectres de diffusion Raman ne sont pas présentés car aucune modification n'est enregistrée à cette étape. La sensibilité étant faible et le bruit élevé, aucune information n'est exploitable avec certitude sur ces spectres tant au niveau de l'eau adsorbée que de la structure.

La quantité d'eau adsorbée lors de cette étape est de l'ordre de 0,03 molécule d'eau par cation (Figure IV.-9). Nous proposons deux hypothèses pour l'adsorption de ces toutes premières molécules d'eau. La première concerne les cavités ditrigonales de

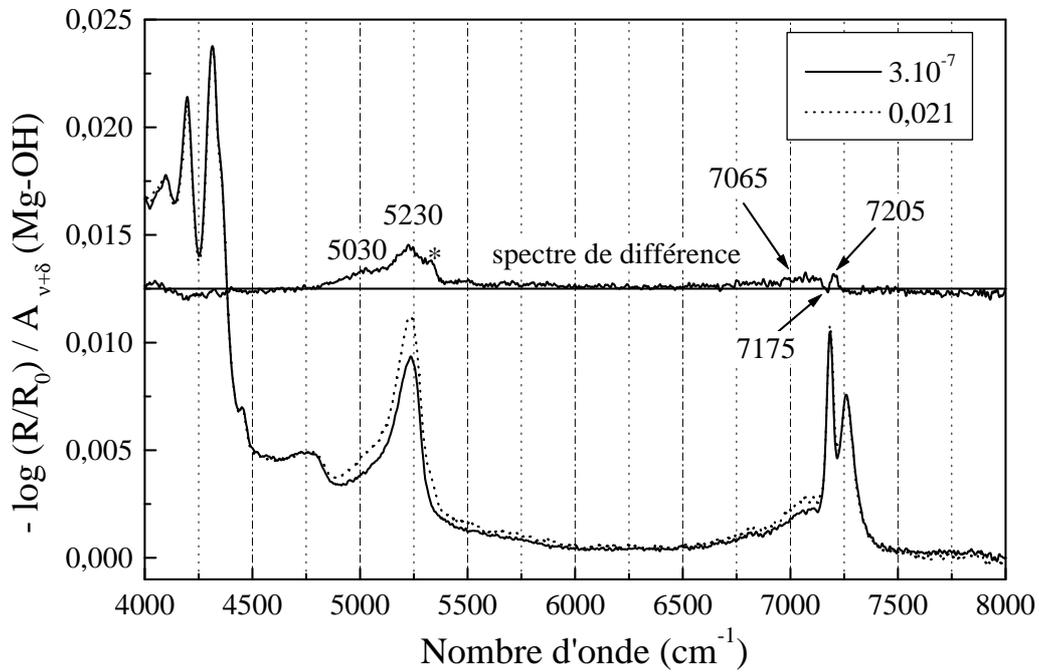


Figure IV.-12 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na à l'état déshydraté et à 2,1 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .

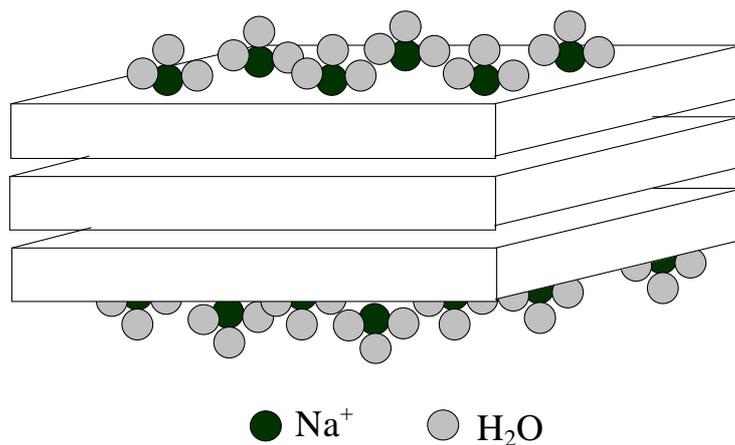


Figure IV.-13 : représentation schématique des cations hydratés sur les surfaces externes.

type cage talc comme site d'adsorption (Figure IV.-11 A). La seconde désigne les faces latérales des particules comme sites préférentiels (Figure IV.-11 B). Quelle que soit l'hypothèse, cette étape d'hydratation s'effectue sans gonflement car elle s'achève avant 2 % d'humidité relative (Figure IV.-8).

*Première hypothèse : les cavités ditrigonales de type cage talc.* Un site possible pour ce type de molécule est la cage ditrigonale ayant un hydroxyle en fond (Figure IV.-11 A). Les dimensions de la cage (diagonale de la cavité hexagonale d'oxygène de 3,5 Å) permettent une telle adsorption avec une interaction forte de type liaison hydrogène entre le proton de l'hydroxyle de fond de cage et l'oxygène de la molécule adsorbée. Des études antérieures menées sur du talc (comparable à une saponite de charge nulle) désignent les cavités ditrigonales comme des sites ayant une réactivité particulière vis-à-vis de l'eau. Skipper *et al.* montrent à l'aide de simulations qu'un puits de potentiel est localisé juste au-dessus de l'hydroxyle de fond de cage (Skipper *et al.*, 1989). Michot *et al.* confirment expérimentalement cette hypothèse en décrivant une certaine hydrophilie du talc (Michot *et al.*, 1994).

*Deuxième hypothèse : les faces latérales.* Des mesures d'adsorption à l'argon sur la saponite 0,7 Na révèle une surface spécifique latérale de 2,9 m<sup>2</sup>/g (Michot and Villieras, 2002). Cette faible surface est également compatible avec la quantité d'eau adsorbée. En considérant qu'une molécule d'eau occupe une surface de 0,148 nm<sup>2</sup> (Hagymassy *et al.*, 1969), la surface latérale serait recouverte de 0,03 mmol/g correspondant également à 0,02 molécule d'eau par cation. De plus, la fréquence de vibration proche de celle de la vapeur est compatible avec l'adsorption d'une molécule d'eau en bord de feuillet (Figure IV.-11 B). Le site précis reste encore à établir.

Dans la première hypothèse, la molécule adsorbée doit respecter un certain compromis : la liaison hydrogène doit être suffisamment énergétique pour permettre une adsorption à si bas P/P<sub>0</sub> sans pour autant être trop forte ce qui contraindrait les protons à interagir avec la couronne hexagonale d'atomes d'oxygène. La molécule adsorbée doit donc interagir avec l'hydroxyle de fond de cage. L'atome d'oxygène de l'eau est alors accepteur de liaison hydrogène tandis que l'hydroxyle de fond de cage est donneur d'hydrogène. La fréquence de cet hydroxyle devrait être déplacée vers les plus bas nombres d'onde. Aucune modification spectrale n'est pourtant visible dans la région des harmoniques 2ν MgO-H (Figure IV.-10). La faible intensité des signaux attendus en comparaison au rapport signal sur bruit peut cependant être mise en cause. Du point de vue quantitatif, une saponite de charge 0,7 ne doit pas présenter de vraie cage talc car à partir de la charge limite de 0,67 par demi-maille, il y a au moins une substitution

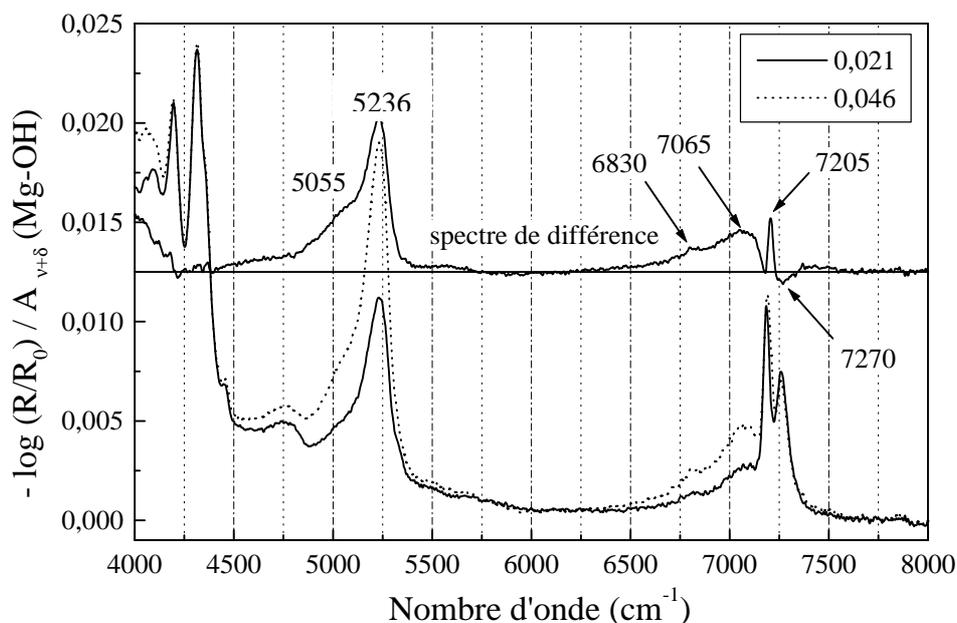


Figure IV.-14 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 2,1 et 4,6 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .

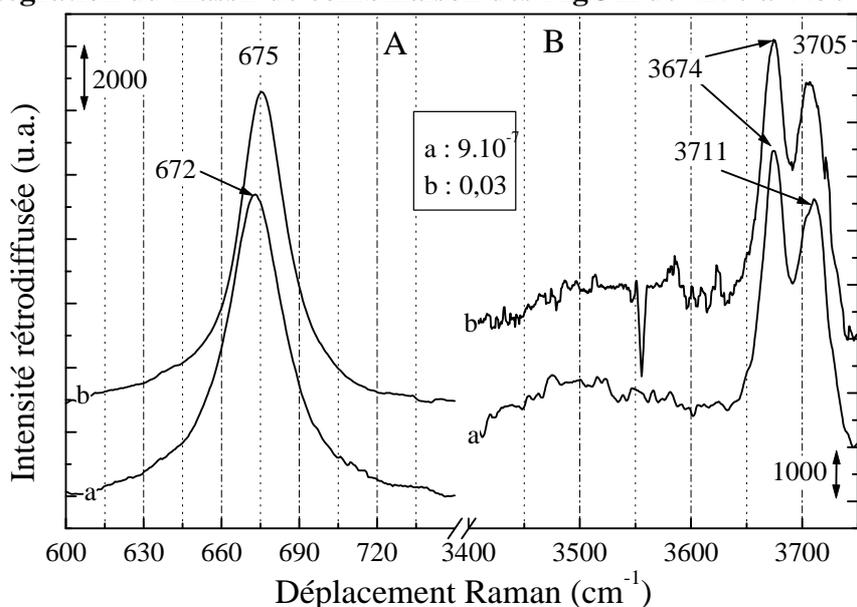


Figure IV.-15 : spectres de diffusion Raman de la saponite 0,7 Na sous  $9.10^{-5}$  et 3 % d'humidité relative, à 30°C. A : région des elongations SiOSi et SiOAl. B : région des elongations OH.

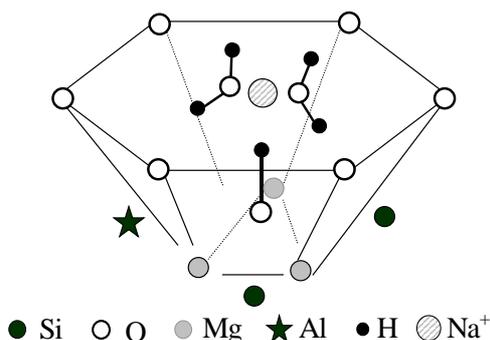


Figure IV.-16 : représentation schématique de l'adsorption d'une molécule d'eau supplémentaire sur le sodium.

tétraédrique par cage d'après l'Équation IV.-1. Ces cavités ditrigonales présentant une substitution sont connues pour être de mauvais sites d'adsorption de molécules d'eau car la charge portée par les oxygènes est trop faible (McEwan and Wilson, 1980). Cependant, la répartition des substitutions n'est que statistique et il n'est pas impossible que quelques vraies cages talc subsistent aux alentours de cages disubstituées. La quantité relativement faible de 0,03 molécule par cation est tout à fait compatible.

La seconde hypothèse possède d'autres arguments en sa faveur. Les sites d'adsorption envisagés aux surfaces latérales sont des SiOH, MgOH voire des AlOH ou un cation compensateur en bordure. La rupture de la continuité des feuillets entraîne la présence de sites de bordure qui peuvent être plus ou moins chargés, du type X-OH<sup>-1/2</sup> ou X-OH<sub>2</sub><sup>+1/2</sup> (Phambu, 1996 ; Phambu *et al.*, 2000 ; Jodin, 2004). La comparaison des résultats sur des échantillons de charges variables ont en effet tendance à montrer que la bande à 5329 cm<sup>-1</sup> est plus intense sur la saponite chargée 0,5 que sur la 0,4 puis que sur la 0,7. Or, la quantité de cages talc diminue lorsque la charge décroît alors que la proportion des surfaces latérales suit l'ordre 0,7 Na < 0,4 Na < 0,5 Na qui est le même ordre que l'intensité de la bande à 5329 cm<sup>-1</sup> (Michot and Villieras, 2002). C'est donc le paramètre des faces latérales qui semble être responsable de l'adsorption des toutes premières molécules d'eau. Toutefois, il faudrait effectuer des mesures sur davantage d'échantillons ayant une variabilité plus marquée tant de charge que de proportion des surfaces spécifiques latérale et basale. Ensuite, l'analyse fine des spectres est délicate car les étapes d'hydratation ne sont pas suffisamment marquées. Il est ainsi difficile de séparer précisément les deux premières étapes car la fin de la première se confond avec le début de la deuxième.

#### IV.2.4.2. Hydratation des cations des surfaces basales externes (0,00 < P/P<sub>0</sub> < 0,02)

De 0,00 à 0,02 en P/P<sub>0</sub>, l'hydratation s'effectue comme dans la précédente gamme sans gonflement car elle s'achève avant 2 % d'humidité relative (Figure IV.-8). Le nombre de molécule d'eau supplémentaire par cation est d'environ 0,06 correspondant à 7,5.10<sup>19</sup> molécules d'eau par gramme. Avec une surface spécifique basale de 23,5 m<sup>2</sup>/g, la saponite 0,7 Na présente 3,4.10<sup>19</sup> cations par gramme en surface basale (Michot and Villieras, 2002). Durant cette étape d'hydratation, deux molécules d'eau supplémentaires s'adsorbent sur les cations externes. L'adsorption de ces molécules d'eau n'engendre pas de signaux spectroscopiques nouveaux. Sur le spectre de différence Figure IV.-12, le signal provenant de l'étape précédente est noté par une étoile \*. Les molécules d'eau qui s'adsorbent lors de cette seconde étape sont identiques

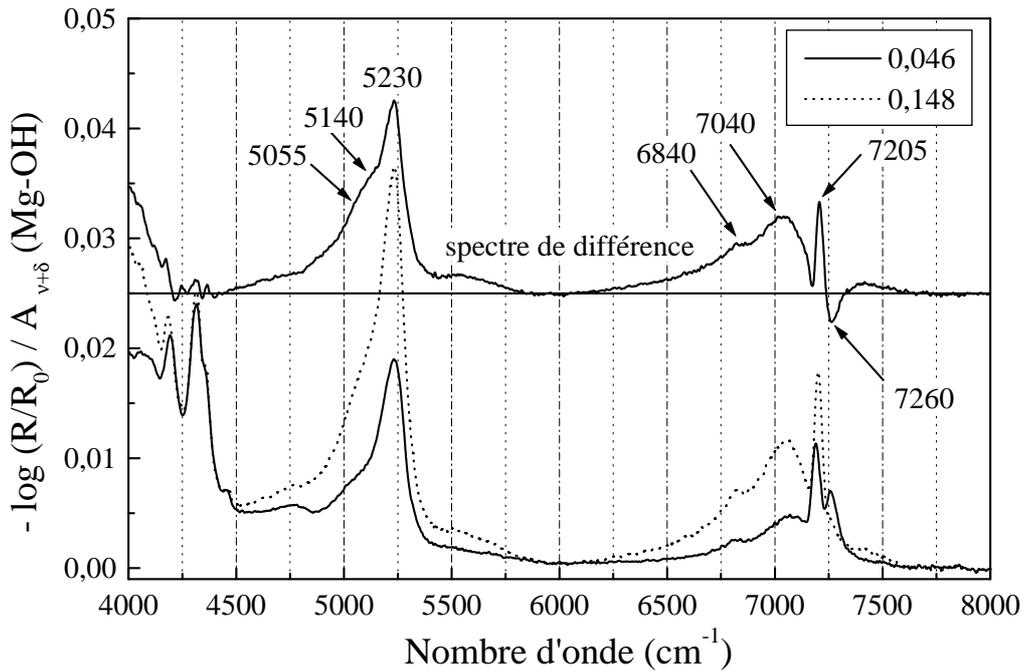


Figure IV.-17 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 4,6 et 14,8 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430 cm<sup>-1</sup>.

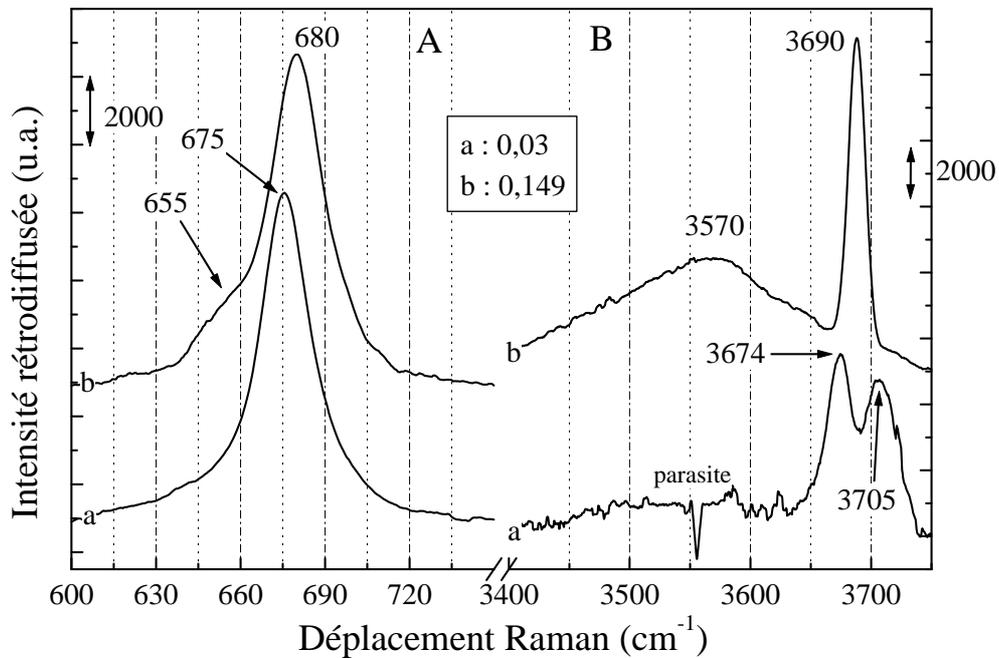


Figure IV.-18 : spectres de diffusion Raman de la saponite 0,7 Na sous 3 et 14,9 % d'humidité relative, à 30°C. A : région des elongations SiOSi et SiOAl. B : région des elongations OH.

à celles déjà présentes sur les cations. C'est pourquoi la bande de combinaison à  $5230\text{ cm}^{-1}$  avec une épaulement à  $5030\text{ cm}^{-1}$  augmente, sans composante supplémentaire. Dans la région des harmoniques, une bande très large centrée autour de  $7065\text{ cm}^{-1}$  croît également. La faiblesse du signal ne permet pas de distinguer clairement les deux bandes des harmoniques. Il est à noter dans cette région sur le spectre différence une forme de S avec un négatif à  $7175\text{ cm}^{-1}$  et un positif à  $7205\text{ cm}^{-1}$ . Ces fréquences sont propres aux harmoniques des hydroxyles structuraux. La forme en S est caractéristique d'un glissement de bande, en l'occurrence ici de  $7175$  à  $7205\text{ cm}^{-1}$ . Ces modifications révèlent que l'adsorption de molécules d'eau supplémentaires entraîne une perturbation sur les hydroxyles des cages dépourvues de cation. Ceci est interprété comme la sortie du cation de sa cage. Le sodium perturbe alors moins l'hydroxyle du fond de sa cage mais perturbe les hydroxyles des cages voisines. Ceci explique le glissement des bandes des hydroxyles observé ci-dessus, la bande à bas nombre d'onde correspondant aux hydroxyles perturbés par le sodium. Les cations externes possèdent alors environ 3 molécules d'eau dès 2 % d'humidité relative (Figure IV.-13) et cette quantité induit la sortie du cation de sa cage.

Cette description de la sortie des cations externes de leur cavité ditrigonale doit certainement induire des changements au niveau de leur mobilité et ceci dès 2 % d'humidité relative. En simplifiant, la saponite étant très peu hydratée, les cations externes présentent déjà une mobilité supérieure à l'état dégazé.

#### IV.2.4.3. Première phase d'hydratation des cations internes ( $0,02 < P/P_0 < 0,05$ )

Le gonflement débute avec cette troisième étape. Les modifications spectrales sont assez importantes. La bande des combinaisons de l'eau à  $5236\text{ cm}^{-1}$  continue de croître de manière identique comme montré sur le spectre différence correspondant à l'adsorption sur les cations (Figure IV.-14). Du point de vue quantitatif, une molécule d'eau est ajoutée à chaque cation, portant le nombre total à 2 molécules. La présence de cette molécule dans l'espace interfoliaire induit d'une part le premier gonflement et d'autre part une modification de l'environnement du sodium (Figure IV.-16). Ainsi, ce dernier n'exerce plus le même effet répulsif sur le proton de l'hydroxyle du fond de la cage. C'est pour cette raison que la bande à  $7260\text{ cm}^{-1}$  glisse vers les plus bas nombres d'onde à  $7205\text{ cm}^{-1}$ , les hydroxyles de fond de cage étant moins perturbés. La bande à  $7185\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux hydroxyles de fond de cage non perturbés par un cation n'est pas modifiée. Cette interprétation est confirmée par les spectres de diffusion Raman (Figure IV.-15 B) ; dans cette région des fréquences fondamentales, la bande relative

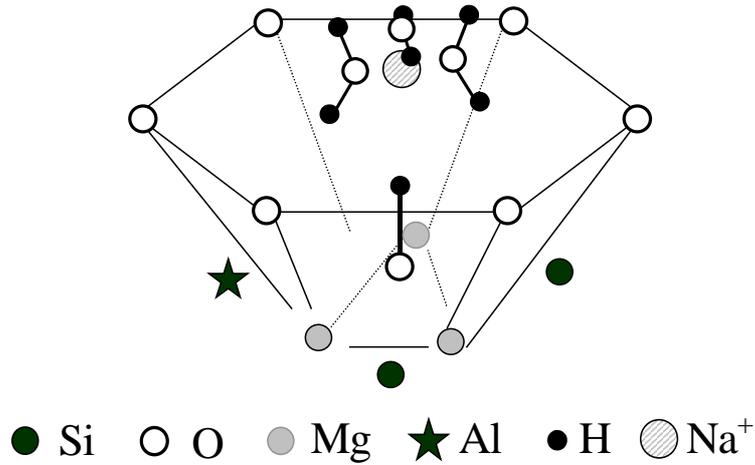


Figure IV.-19 : représentation schématique de l'adsorption de deux molécules d'eau supplémentaires sur le sodium. Sortie du cation de la cage hexagonale.

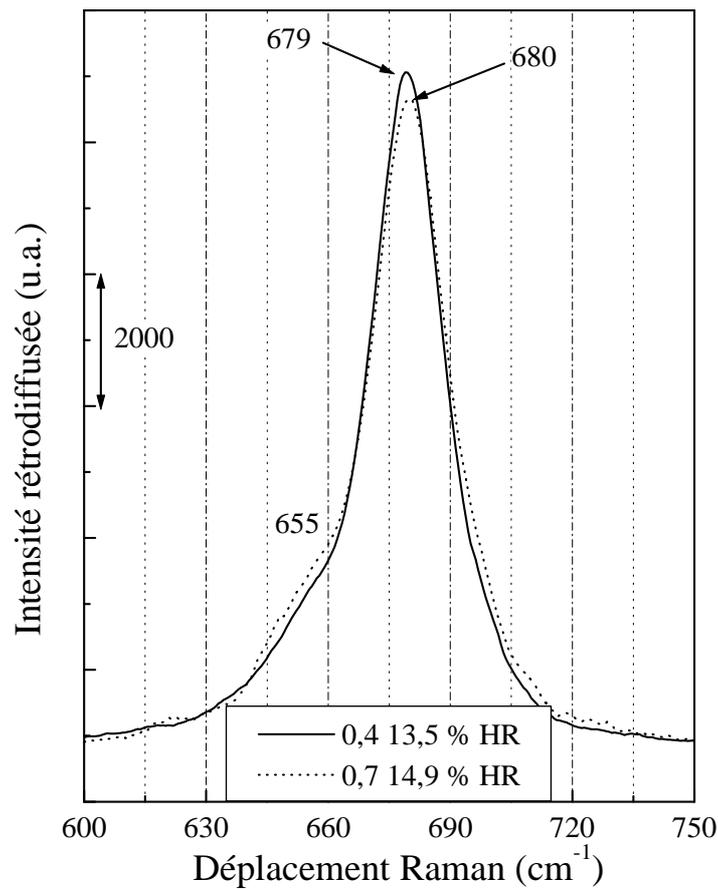


Figure IV.-20 : spectres de diffusion Raman des saponites 0,4 Na et 0,7 Na sous respectivement 13,5 et 14,9 % d'humidité relative, à 30°C. Région des elongations SiOSi et SiOAl.

aux hydroxyles non perturbés reste invariante à  $3674\text{ cm}^{-1}$  tandis que celle relative aux OH perturbés se déplace de  $6\text{ cm}^{-1}$  vers les bas nombres d'onde traduisant bien la diminution de la perturbation. Les cations internes restent encore localisés dans leur cavité ditrigonale d'origine. La bande des élongations symétriques SiOSi et SiOAl observée en diffusion Raman Figure IV.-15 A est déplacée de  $3\text{ cm}^{-1}$  vers les hauts nombres d'onde lors de l'hydratation traduisant un léger changement du champ de force. Ceci s'interprète par la contrainte induite au niveau de la "couronne hexagonale d'oxygène" sous l'effet conjoint de l'arrivée des molécules d'eau et du dipôle induit des cations  $\text{Na}^+$ .

#### IV.2.4.4. Hydratation des cations internes accompagnée de la sortie de leur cavité ditrigonale ( $0,05 < P/P_0 < 0,15$ )

Lors de cette étape, une seconde molécule d'eau est ajoutée à chaque cation portant le nombre total de molécules d'eau à 3 par cation interne. L'adsorption de cette seconde molécule modifie le profil spectral des combinaisons de l'eau avec un glissement vers les plus bas nombres d'onde du massif, de  $5236$  à  $5225\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.-17). Les trois molécules désormais présentes autour des cations interagissent plus fortement entre-elles par liaison hydrogène que lorsqu'il n'y en avait que deux. Cette interaction entre molécules d'eau n'a pas été observée précédemment pour les cations externes (IV.2.4.2) car l'encombrement stérique est beaucoup plus fort à l'intérieur de feuillets qu'à l'extérieur des particules. Concernant les hydroxyles structuraux, de la même manière qu'à l'étape précédente, la bande à  $7260\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux hydroxyles perturbés par un cation diminue jusqu'à s'éteindre vers 15 % d'humidité relative (Figure IV.-17). Le spectre de diffusion Raman Figure IV.-18 B (b) montre également que cette extinction est quasiment totale dès 14,9 % d'humidité relative. Cependant, contrairement à l'étape précédente, la bande à  $7185\text{ cm}^{-1}$  est cette fois modifiée, comme dans le cas précédent pour les cations externes (IV.2.4.2). De 5 à 15 % d'humidité, les deux bandes à  $7185$  et  $7260\text{ cm}^{-1}$  se confondent en une seule à  $7202\text{ cm}^{-1}$ . Le même phénomène est constaté sur les spectres de diffusion Raman (Figure IV.-18 B), les deux bandes à  $3674$  et  $3705\text{ cm}^{-1}$  fusionnant en une seule à  $3690\text{ cm}^{-1}$ . Ceci s'interprète à nouveau par la sortie du cation dans l'espace interfoliaire, Figure IV.-19. Les cations vont alors perturber tous les hydroxyles de la même manière, ce qui explique la bande unique située à un nombre d'onde intermédiaire aux deux bandes précédentes, à  $7205\text{ cm}^{-1}$  (PIR) ou à  $3690\text{ cm}^{-1}$  (Raman). La sortie du cation de sa cage provoque également une évolution de la bande des élongations SiOSi et SiOAl observée

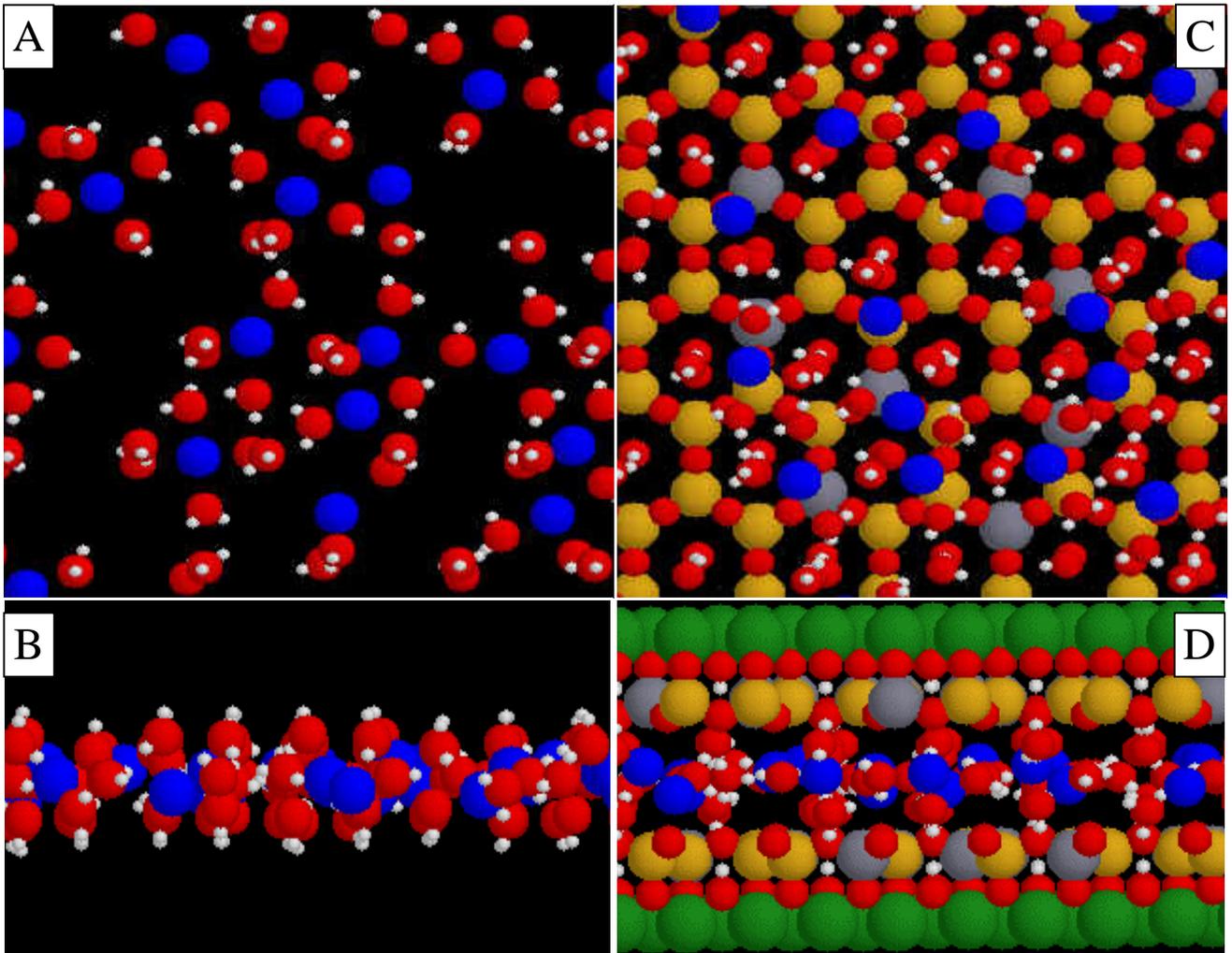


Figure IV.-21 : représentations des configurations GCMC à 20 % d'humidité relative d'après Delville (XI.7.1.). A et B : sodium et molécules d'eau. C et D : feuillet et molécules d'eau. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2.).

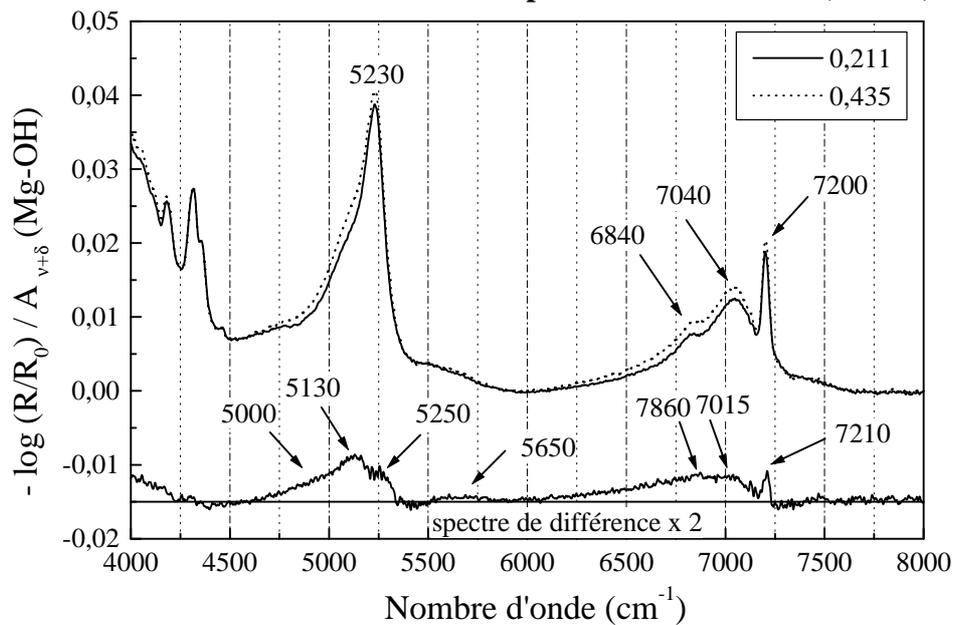


Figure IV.-22 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 21,1 et 43,5 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .

en diffusion Raman (Figure IV.-18 A). Avant la sortie du cation (spectre (a)), seule une bande symétrique est observée à  $675\text{ cm}^{-1}$ . A 14,9 % d'humidité relative (spectre (b)), une bande est visible à  $655\text{ cm}^{-1}$ . Parallèlement, la bande à  $675\text{ cm}^{-1}$  s'est déplacée à  $680\text{ cm}^{-1}$ . Le massif ainsi constitué de deux bandes devient asymétrique. En se référant aux études du talc (Farmer and Russell, 1964 ; Russell and Farmer, 1970 ; Farmer, 1974), ces composantes spectrales seraient attribuées sur les saponites à des modes d'élongation impliquant les liaisons SiOSi et SiOAl. Ces modes semblent très sensibles à la façon dont le cation sodium se situe par rapport à ces liaisons puisque le signal à  $675\text{ cm}^{-1}$  paraît symétrique tant que  $\text{Na}^+$  perturbe l'hydroxyle de fond de cage. En revanche, une fois la perturbation amoindrie, les deux signaux à  $655$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  apparaissent clairement, avec la bande à  $655\text{ cm}^{-1}$  d'autant plus importante que le taux de substitution est important (Figure IV.-20).

D'un point de vue cinétique, nous constatons que le temps pour atteindre l'équilibre dans cette zone d'humidité (autour de 5 %) est beaucoup plus long qu'à 15 % d'humidité relative par exemple. Nous tirons de cette observation que la barrière énergétique à franchir pour sortir le cation dans cette étape d'adsorption doit être relativement grande. Il est également à noter qu'une bande très large centrée vers  $5550\text{ cm}^{-1}$  apparaît dès 15 % d'humidité. A ce nombre d'onde correspondent les combinaisons des modes d'élongation, de déformation angulaire et de librations des molécules. Par la suite, le terme librations englobera cette combinaison de plusieurs modes dont les mode vrais de libration. La sortie du cation de sa cage ditrigonale en plus de l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire permettent l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène. Des ensembles de quelques molécules d'eau s'organisent.

Les résultats des simulations GCMC présentés Figure IV.-21 à cette humidité relative sont en accord avec la description précédente. A  $P/P_0=0,20$ , les cations sont localisés au centre de l'espace interfoliaire (Figure IV.-21 D) et les distances cations – hydroxyles sont statistiquement identiques (Figure IV.-21 C). Concernant l'eau, conformément aux librations observées, quelques molécules d'eau auto-associées sont visibles (Figure IV.-21 A). La majorité des molécules d'eau sont en interaction avec les cations par l'oxygène (2 à 3 en moyenne) et quelques autres sont en interaction de type liaison hydrogène avec les molécules des cations. Ces derniers ainsi que le confinement induit par les feuillets structurent fortement l'eau interfoliaire (Figure IV.-21 B). Pour des raisons d'encombrement stérique, les molécules d'eau qui sont situés hors du plan

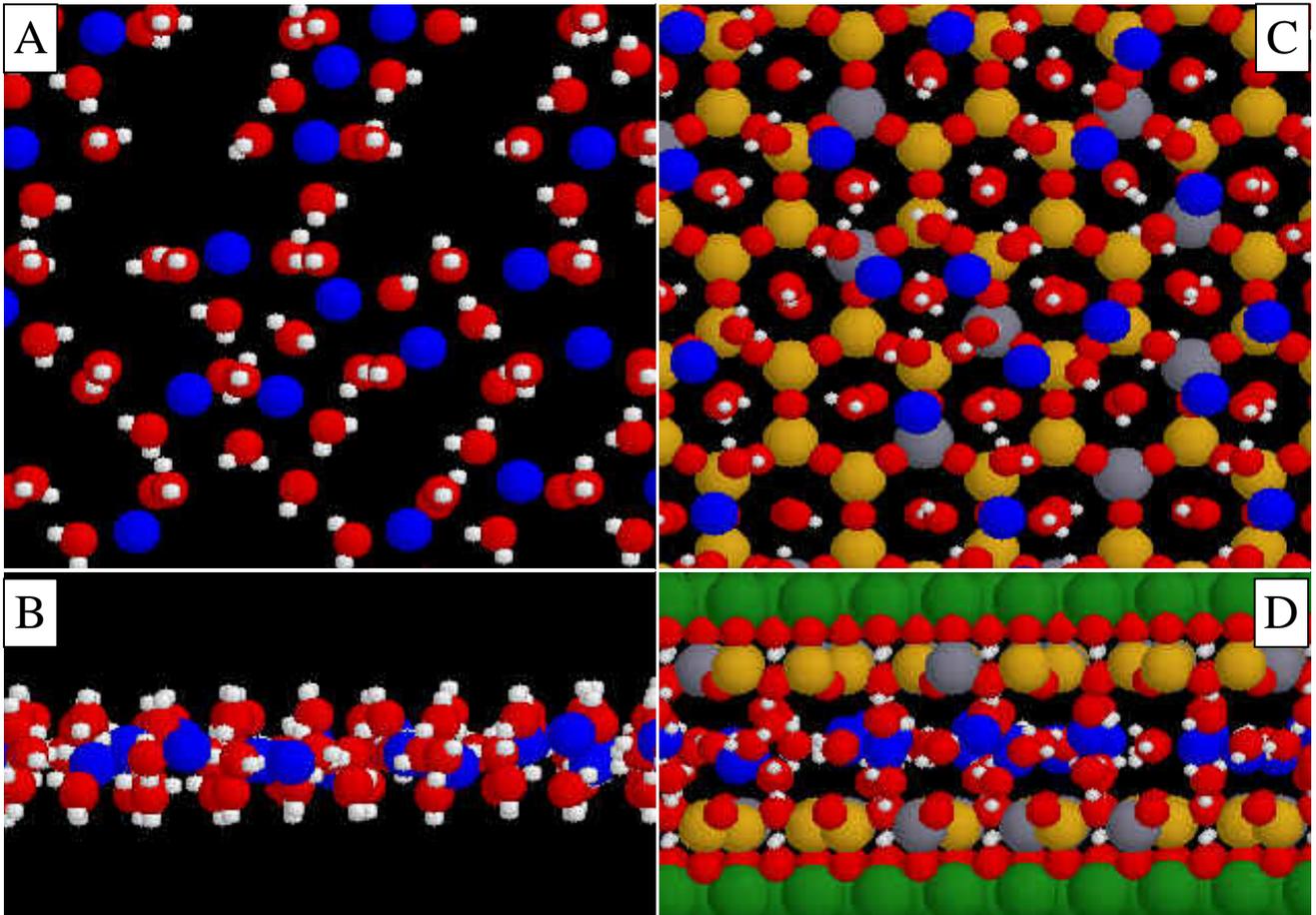


Figure IV.-23 : représentations des configurations GCMC à 40 % d'humidité relative d'après Delville (XI.7.1.). A et B : sodium et molécules d'eau. C et D : feuillet et molécules d'eau. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2.).

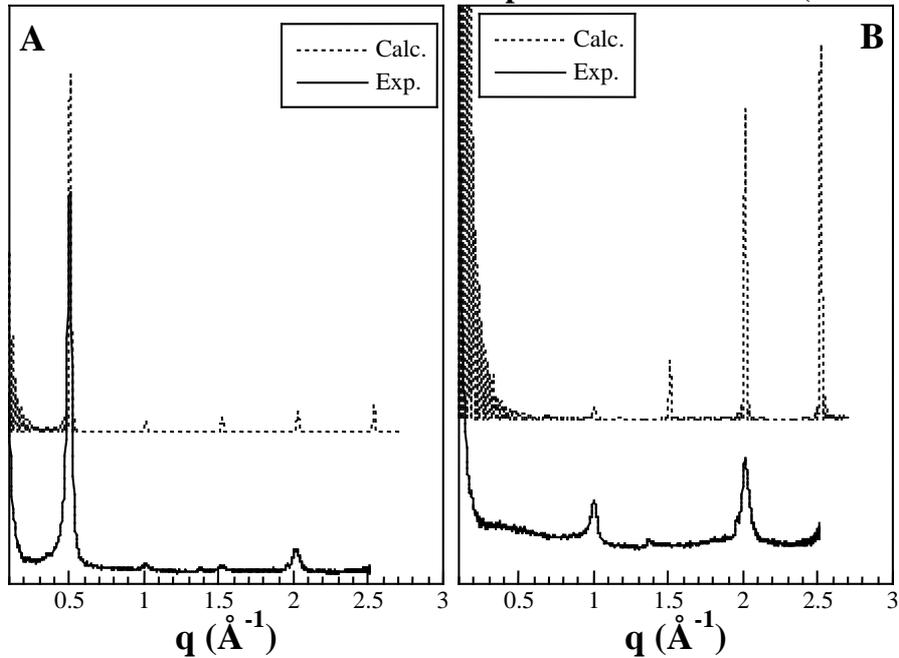


Figure IV.-24 : comparaison des clichés de diffraction de neutrons simulés et expérimentaux. A :  $P/P_0=0,40$  en  $H_2O$  . B :  $P/P_0=0,50$  en  $D_2O$  sur la saponite 0,5 Na (reproduit de Rinnert *et al.*, 2004).

des cations pointent un des deux OH vers les cavités ditrigonales. Les autres molécules d'eau orientent les deux OH dans le plan de l'interfoliaire parallèlement aux feuillets.

#### IV.2.4.5. Plateau : remplissage de l'espace interfoliaire à 12,3 Å ( $0,15 < P/P_0 < 0,50$ )

De 15 à 50 % d'humidité, la quantité d'eau adsorbée varie faiblement (Figure IV.-5). Une quatrième molécule d'eau par cation est apportée lors de cette étape, sans variation de la distance interfoliaire (Figure IV.-8). Les signaux proche infrarouge présentent une bande identique à l'étape précédente à  $5130\text{ cm}^{-1}$  mais en plus, une bande à  $5250\text{ cm}^{-1}$ . L'épaule très large vers  $5000\text{ cm}^{-1}$  est mal définie (Figure IV.-22). L'encombrement stérique autour du sodium est tel que les molécules d'eau interagissent plus fortement entre elles que précédemment, d'où la structure en plusieurs bandes du spectre de différence. De plus, ce dernier montre l'augmentation du réseau de liaisons hydrogène par la bande des librations qui continue de croître. Le glissement de la bande relative aux hydroxyles structuraux de  $7200$  à  $7210\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la perturbation des OH par des molécules d'eau pointant un de leurs protons vers le fond des cavités mais également à la position des cations dans l'espace interfoliaire.

Les résultats des simulations GCMC présentés Figure IV.-23 sont en accord avec la description précédente. A 40 % d'humidité relative, les cations sont toujours localisés au centre de l'espace interfoliaire (Figure IV.-23 D) et les distances cations – hydroxyles restent statistiquement identiques (Figure IV.-23 C). Concernant l'eau, conformément à l'augmentation des librations observées, de nombreux clusters sont présents formant un réseau percolant (Figure IV.-23 A). Les molécules d'eau sont en interaction avec les cations par l'oxygène (2 à 3 en moyenne) et de plus en plus sont en interaction de type liaison hydrogène avec les molécules liées aux cations. Comme dans l'étape précédente (IV.2.4.4), l'eau interfoliaire est fortement structurée bien qu'étant plus dense (Figure IV.-23 B). La quantité d'eau est telle qu'une molécule d'eau est présente en face de chaque OH des cages (Figure IV.-23 C). Ces molécules pointent toujours un des deux OH vers les cavités ditrigonales. Du fait de leur nombre plus important, davantage d'hydroxyles structuraux sont perturbés par la présence d'un hydrogène de l'eau (Figure IV.-23 C et D) ce qui confirme l'augmentation de la bande observée à  $7210\text{ cm}^{-1}$  de la Figure IV.-22. A la vue des représentations des simulations GCMC, peu d'espaces restent libres pour des molécules supplémentaires. A ce potentiel chimique de l'eau, l'eau est extrêmement confinée.

Beaucoup de ce que nous venons de décrire sur la saponite 0,7 Na se retrouve sur la saponite 0,5 Na même si, parfois, les étapes sont moins marquées parce que

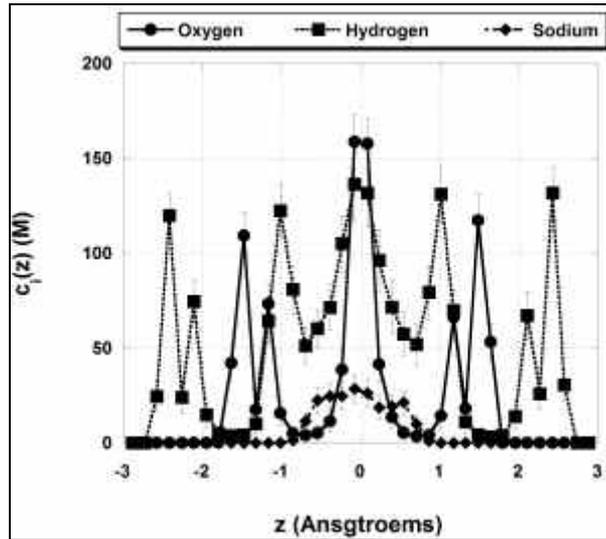


Figure IV.-25 : profils de concentration atomique de l'eau et des cations sodium à l'extinction de la raie 001 en diffraction de neutrons  $D_2O$  sur la saponite 0,5 Na (reproduit de Rinnert *et al.*, 2004).

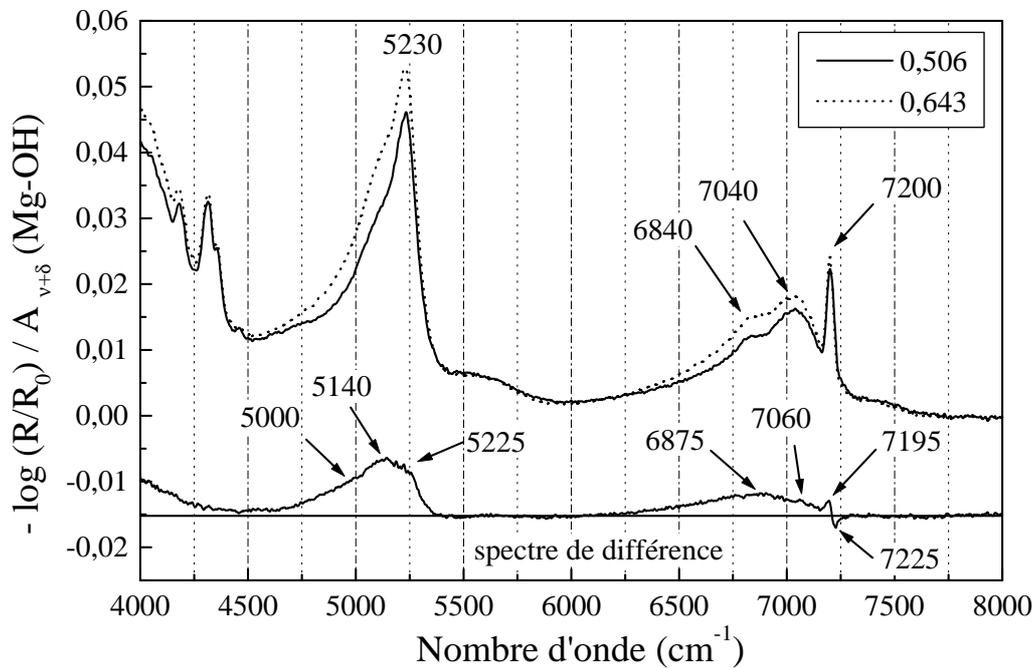


Figure IV.-26 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 50,6 et 64,3 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $cm^{-1}$ .

l'échantillon est moins homogène notamment au niveau de la répartition des substitutions (Rinnert *et al.*, 2004). Cependant, il faut ajouter certains résultats expérimentaux que nous n'avons pu obtenir que pour la saponite 0,5 Na, notamment la diffraction des neutrons (annexe XI.4.). Ces résultats, présentés dans ce paragraphe, ont été obtenus dans le cadre d'une étude pluridisciplinaire de la saponite 0,5 Na (Rinnert *et al.*, 2004). Nous pouvons les étendre à la saponite 0,7 Na. C'est à la fin de cette étape d'hydratation où l'eau apparaît fortement confinée que la raie 001 des clichés de diffraction de neutrons en D<sub>2</sub>O s'éteint totalement. La Figure IV.-24 présente la comparaison entre les clichés expérimentaux et simulés d'après les simulations GCMC à P/P<sub>0</sub>=0,40 pour H<sub>2</sub>O et P/P<sub>0</sub>=0,50 pour D<sub>2</sub>O. Dans le cas de H<sub>2</sub>O, résultats expérimentaux et simulés sont en bon accord. Dans le cas de D<sub>2</sub>O, l'extinction de la raie 001 est parfaitement reproduite par la simulation. D'après Delville, cette extinction n'apparaît que pour une distribution bien déterminée de l'eau et des cations dans l'espace interfoliaire (Delville, 2004). La Figure IV.-25 présente les profils de concentration atomique obtenus à partir des coordonnées des simulations GCMC. Le cation sodium occupe une position relativement distribuée autour du plan central de l'espace interfoliaire. Des molécules d'eau dont l'oxygène est dans le plan pointent leurs protons de part et d'autre de ce plan. Ensuite, il existe deux autres types de molécules d'eau en terme de position centrées à 1,1 et 1,6 Angström. Certains de leurs protons pointent vers le feuillet.

La simulation des résultats de diffraction de neutrons montrent qu'à la fin de cette étape d'hydratation, l'eau de l'espace interfoliaire est très confinée et extrêmement structurée.

#### IV.2.4.6. Reprise du gonflement ( $0,50 < P/P_0 < 0,70$ )

Le gonflement reprend dès 50 % d'humidité relative (Figure IV.-8). La Figure IV.-5 montre l'adsorption de 2 nouvelles molécules d'eau par cation portant le nombre total de molécules à 6, correspondant statistiquement à une sphère complète d'hydratation du sodium. La Figure IV.-26 montre quant à elle l'accroissement de la bande de combinaison de l'eau à 5225 cm<sup>-1</sup>, synonyme de l'adsorption d'eau sur les cations mais également un élargissement de cette bande vers les plus bas nombres d'onde. La quantité d'eau augmentant, nous pourrions nous attendre à une extension du réseau de liaisons hydrogène. Le spectre de différence ne présente pourtant aucune augmentation des librations. La distance interlamellaire passant de 12,3 à 15,1 Å, le volume susceptible d'être occupé par l'eau augmente, la distance interfoliaire passant de

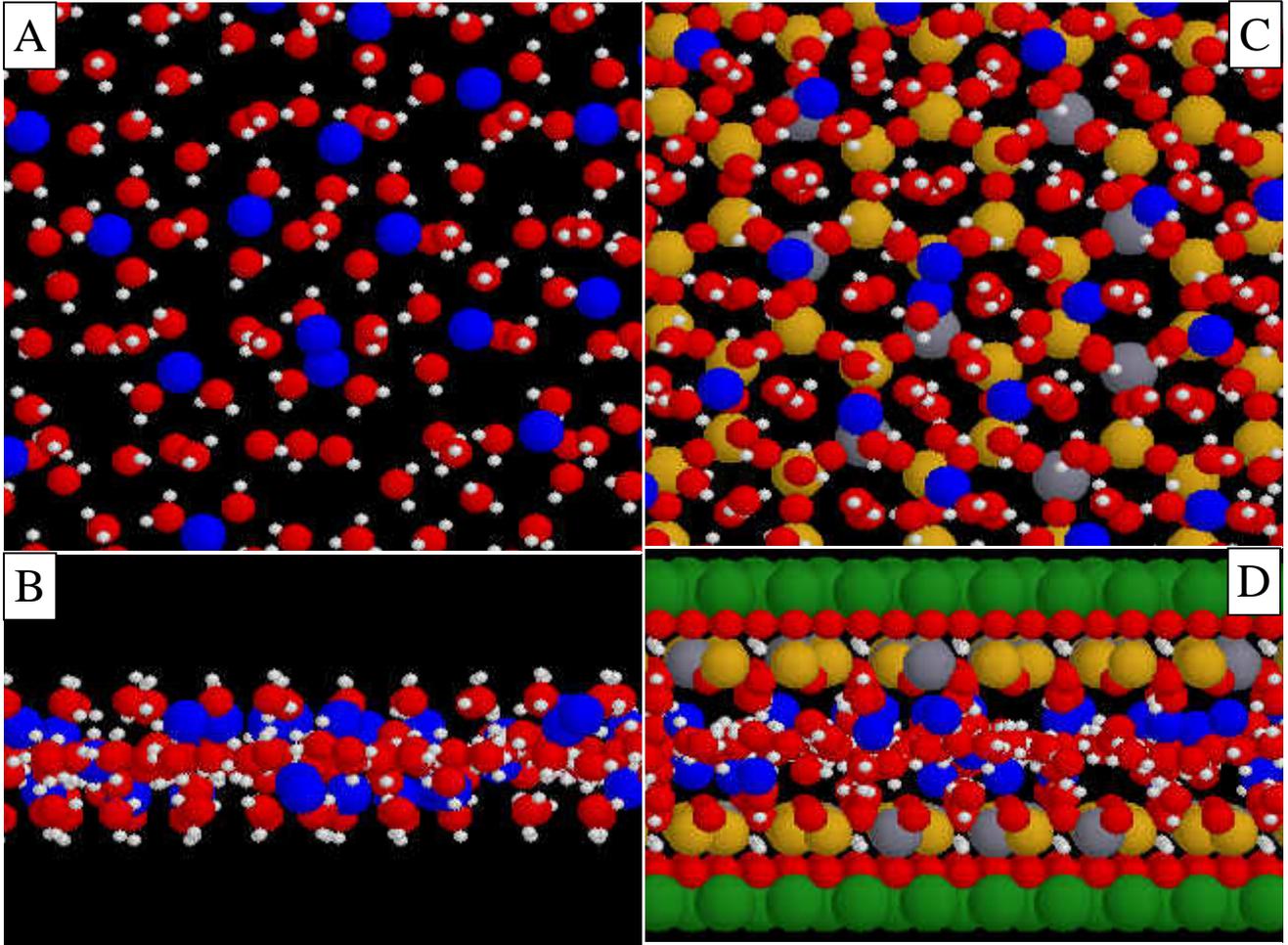


Figure IV.-27 : représentations des configurations GCMC à 60 % d'humidité relative d'après Delville (XI.7.1.). A et B : sodium et molécules d'eau. C et D : feuillet et molécules d'eau. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2.).

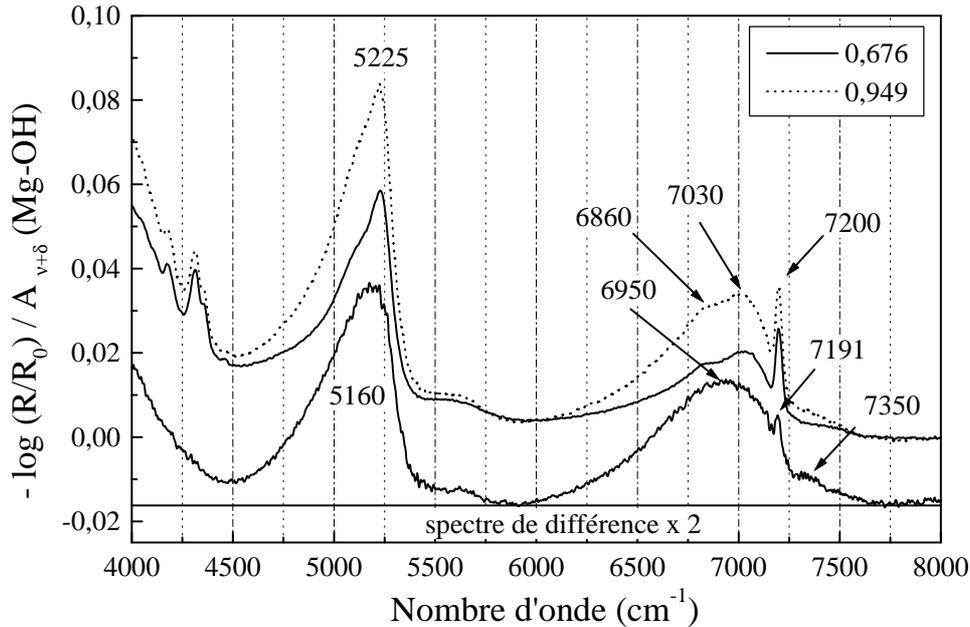
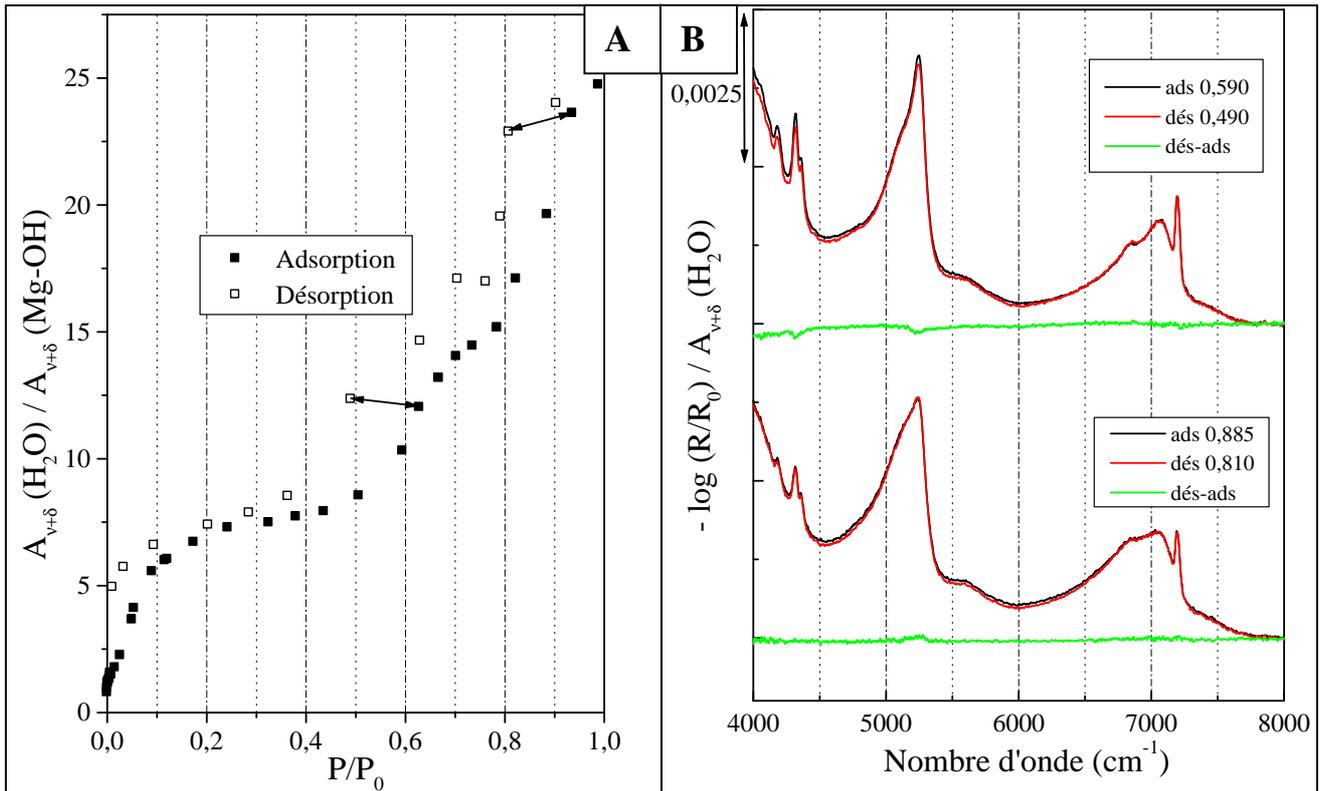


Figure IV.-28 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 67,6 et 94,9 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .

4,1 à 6,9 Å. Lors de ce gonflement, le nombre moyen de molécules d'eau par cation passe de 4 à 6. Par conséquent la densité d'eau interfoliaire reste tout à fait identique (0,97 fois la densité précédente). Toutefois, les signaux des combinaisons de l'eau s'élargissent. L'eau à cette humidité relative présente davantage les caractéristiques d'une eau de type liquide, beaucoup moins structurée, couramment appelée bulk-water. Concernant les hydroxyles structuraux, la perturbation semble s'affaiblir d'après la forme en S du spectre de différence : un positif à  $7195\text{ cm}^{-1}$  et un négatif à  $7225\text{ cm}^{-1}$ . La densité des molécules d'eau est telle qu'une majorité des protons sont engagés dans des liaisons hydrogène. Ainsi, les molécules d'eau de la précédente étape qui pointaient un de leur proton vers le fond de la cage sont davantage orientées dans le plan de l'interfoliaire de manière à effectuer un maximum de liaisons hydrogène.

Les résultats des simulations GCMC présentés Figure IV.-27 sont en parfait accord avec la description précédente. L'information nouvelle apportée est, qu'à 60 % d'humidité relative, les cations forment deux plans situés de part et d'autre de l'espace interfoliaire (Figure IV.-27 B et D). Les cations restent à une distance identique de la substitution par rapport à l'étape précédente. Ainsi, la capacité des cations en terme de quantité d'eau augmente, les distances entre cations augmentant. Ceci confirme l'augmentation de la bande relative à l'eau adsorbée sur le sodium à  $5225\text{ cm}^{-1}$ . D'après la Figure IV.-27 B, les molécules d'eau formant le réseau de liaison hydrogène se situent entre les deux plans de cations. Cette "tranche d'eau" apparaît plus désordonnée (Figure IV.-27 A) confirmant l'élargissement des signaux spectroscopiques de l'eau. A même densité d'eau qu'avant le gonflement, la répartition des molécules d'eau est visiblement différente : davantage autour des cations et moins vers le feuillet. En effet, à la fin de l'étape précédente, chaque cation possédait quatre molécule d'eau dont deux pointaient chacune un OH vers le feuillet. Du fait de la séparation des cations en deux plans, chaque sodium ne peut alors posséder au maximum qu'une molécule d'eau de ce type (Figure IV.-27 C et D). Ceci confirme bien la diminution de la perturbation des hydroxyles structuraux décrite d'après les spectres proche infrarouge de la Figure IV.-26. Cette perturbation diminue également du fait que la moyenne des distances hydroxyles-cations augmente. Ceci sera traité plus en détail au chapitre V (V.4.). A la fin de cette étape d'hydratation, l'eau est moins bien structurée qu'à la fin de l'étape précédente bien qu'ayant la même densité. Ceci est probablement dû à la dilution que les cations subissent lors de ce gonflement.



**Figure IV.-29 : comparaison entre adsorption et désorption d'eau sur la saponite 0,5 Na, à 30°C. A : les isothermes par spectroscopie proche infrarouge. B : les spectres proche infrarouge et différence des spectres désorption - adsorption (normation par rapport à la quantité d'eau).**

#### IV.2.4.7. Remplissage de la porosité intergranulaire ( $P/P_0 > 0,70$ )

A partir de 70 % d'humidité, le nombre de molécules d'eau adsorbées subit une forte augmentation (Figure IV.-5). La quantité moyenne d'eau par cation passe de 6 à 10 molécules de 0,70 à 0,95 en  $P/P_0$ . Le profil très large du spectre de différence présenté Figure IV.-28 montre que l'eau adsorbée à cette étape est de l'eau de type liquide (librations à 5550 et 7350  $\text{cm}^{-1}$ ). En l'absence de gonflement (Figure IV.-8) et compte tenu de la densité élevée des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire à 70 % humidité relative, l'eau s'adsorbe probablement à l'extérieur de l'espace interfoliaire. L'absence de gonflement et l'absence de variation de la quantité d'eau adsorbée obtenue en simulation GCMC (Figure IV.-6) nous permettent de confirmer que l'eau ne s'adsorbe plus dans l'espace interfoliaire entre 0,7 et 0,9 en  $P/P_0$ .

La combinaison des différents résultats (absence de gonflement, profils spectraux de type eau liquide, absence de prise d'eau dans l'espace interfoliaire de 70 à 90 % HR, prise d'eau de l'échantillon très importante) tend à montrer l'adsorption de l'eau dans la porosité intergranulaire lors de cette étape.

### IV.3. Etude succincte de l'hystérèse de désorption (0,5 Na)

La saponite 0,5 Na a fait l'objet d'une accumulation de nombreuses données de désorption. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter cette étude de la désorption davantage sur cet échantillon que sur la saponite 0,7 Na. La Figure IV.-29 A révèle l'existence d'une hystérèse entre l'adsorption et la désorption. A  $P/P_0$  constant, la quantité d'eau peut varier d'un facteur 1,5. Les spectres contenant des informations structurales de l'eau et de la saponite, la Figure IV.-29 B compare les spectres enregistrés en adsorption et en désorption pour une même quantité d'eau. La superposition est quasiment parfaite. Leur différence est nulle dans la gamme spectrale des harmoniques et très faible dans la gamme des combinaisons.

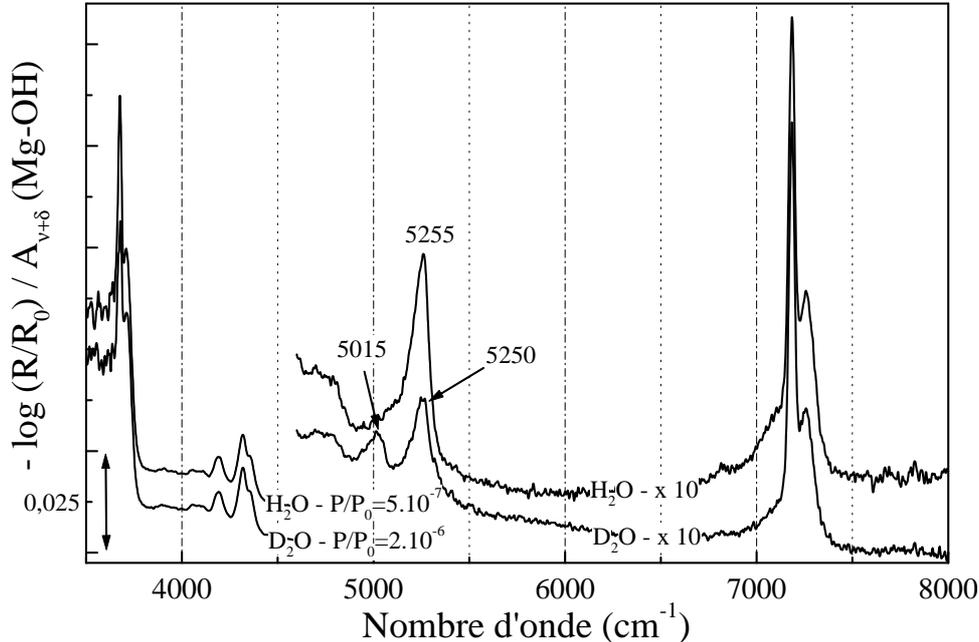
Nous pouvons en conclure que les feuillets argileux et l'eau ont la même structure pour une même quantité d'eau, que ce soit en adsorption ou en désorption. L'écart en  $P/P_0$  à quantité d'eau égale entre les deux branches de l'isotherme ne provient pas d'une organisation différente des molécules d'eau et/ou du squelette argileux qui stabiliserait le système eau – argile.

### IV.4. Echange isotopique $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$

Cet échange a pour objectif de confirmer les attributions des hydroxyles de la structure et des molécules d'eau par l'analyse des échantillons deutérés puis déshydratés.

	H <sub>2</sub> O	HOD	D <sub>2</sub> O
$\nu_1$	3619	2694	2644
$\delta$	1605	1405	1200
$\nu_3$	3710	3665	2753
$\nu_1+\delta$	5198	4080	--
$\nu_3+\delta$	5283	5045	3921
$2\nu_1$	7121	5285	5237
$2\nu_3$	--	7165	--
$\nu_1+\nu_3$	7163	6347	5312

**Tableau IV.-1 : nombres d'onde expérimentaux (cm<sup>-1</sup>) de transitions vibrationnelles fondamentales, harmoniques et de combinaison de H<sub>2</sub>O, HOD et D<sub>2</sub>O dans CCl<sub>4</sub>. Valeurs extraites de la thèse de A. Burneau (Burneau, 1973). -- non mesuré ou transition interdite.**



**Figure IV.-30 : comparaison des spectres infrarouge normés des saponites 0,5 Na H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O dégazées, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430 cm<sup>-1</sup>.**

#### IV.4.1. Protocole d'échange

Les échantillons sont préparés par mise en suspension d'environ 500 mg de saponite dans 25 mL de D<sub>2</sub>O après un séjour de 24 heures en étuve à 120°C. L'expérience se déroule dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les tubes sont bouchés et placés dans un récipient étanche contenant quelques millilitres de D<sub>2</sub>O afin d'éviter toute possibilité d'échange avec la vapeur d'eau atmosphérique. Après deux semaines, les échantillons sont centrifugés. Le surnageant est séparé et le gel prélevé puis séché sous une pression résiduelle de 10<sup>-2</sup> Torr dans la boîte à gants. Le remplissage de la cellule d'analyse a lieu en sac à gants sous atmosphère d'azote U.

#### IV.4.2. Conséquences de la deutération pour MgOH et H<sub>2</sub>O

Rappelons que dans l'approximation harmonique, le nombre d'onde correspondant à l'oscillateur *i* est donné par  $\omega_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$  avec *k<sub>i</sub>* la constante de raideur de la liaison et

$\mu_{kl} = \frac{m_k \cdot m_l}{m_k + m_l}$  la masse réduite calculée à partir des masses *m<sub>j</sub>*. Dans l'approximation de

Born-Oppenheimer, *k<sub>OH</sub>* = *k<sub>OD</sub>*. Ainsi, le rapport des nombres d'onde entre un hydroxyle OH et un OD est :

$$\frac{\omega_{OH}}{\omega_{OD}} = \sqrt{\frac{\mu_{OD}}{\mu_{OH}}} = \sqrt{\frac{16 \cdot 2 / (16 + 2)}{16 \cdot 1 / (16 + 1)}} \approx 1,37$$

La deutération d'un hydroxyle M-OH a donc pour conséquence de déplacer la bande d'élongation. Lorsqu'il s'agit d'une molécule d'eau H<sub>2</sub>O, la deutération partielle fait apparaître l'espèce intermédiaire HOD. Dans le domaine du proche infrarouge, l'effet de la deutération n'est pas seulement un déplacement de bande compte tenu des différentes combinaisons *v*+ $\delta$  possibles (*v<sub>i</sub>*+ $\delta_j$ , avec *i*={OH,OD} et *j*={H<sub>2</sub>O,HOD,D<sub>2</sub>O}). Ces dernières sont énumérées dans le Tableau IV.-1 avec un ordre de grandeur du nombre d'onde attendu.

#### IV.4.3. Analyse des spectres proche infrarouge de la saponite 0,5 Na

Les spectres des saponites 0,5 Na H<sub>2</sub>O et échangée D<sub>2</sub>O (Figure IV.-30) sont similaires dans les régions spectrales correspondant aux fréquences fondamentales et harmoniques des élongations OH (3675 et 3710 cm<sup>-1</sup> puis 7185 et 7260 cm<sup>-1</sup>). Nous pouvons en déduire qu'aucun hydroxyle du feuillet n'a été échangé H par D. L'échange isotopique n'est, en effet, réalisé sur des montmorillonites que dans des conditions de température et de pressions en autoclave (Russell and Farmer, 1970).

Paragraphe	PP <sub>0</sub>	N <sub>H<sub>2</sub>O</sub> par Na <sup>+</sup>	ΔN <sub>H<sub>2</sub>O</sub> par Na <sup>+</sup>	d <sub>001</sub> Å	Environnement et localisation des molécules d'eau (●).	Remarques
IV.2.4.1.	3.10 <sup>-7</sup>	0,5	0,03	10,2		Adsorption dans les cavités ditrigonales et/ou sur les sites de bordure (Na <sup>+</sup> ou Al, Mg, Si-OH) portant des charges (-OH <sup>-1/2</sup> ou -OH <sub>2</sub> <sup>+1/2</sup> ).
IV.2.4.2.	1,6.10 <sup>-6</sup>	0,53	0,06	10,2		Adsorption sur les Na <sup>+</sup> des surfaces basales. Les molécules d'eau ne se "voient" pas.
IV.2.4.3.	0,021	0,6	1,4	10,2		Adsorption sur les Na <sup>+</sup> internes. Les deux molécules d'eau ne se "voient" pas. Les MgOH des cavités substituées sont moins perturbés. La perturbation des autres est inchangée.
IV.2.4.4.	0,05	2	1	≈ 11		Les Na <sup>+</sup> sortent de leur cavité ditrigonale et se retrouvent dans le plan médian de l'interfoliaire. Tous les MgOH sont perturbés identiquement. Les molécules d'eau se "voient".
IV.2.4.5.	0,15	3	1	12,3		Le réseau de liaison hydrogène s'étend et devient très dense et structuré. Les MgOH sont perturbés légèrement par les protons de l'eau.
IV.2.4.6.	0,50	4	2	12,3		Même si N <sub>H<sub>2</sub>O</sub> augmente, le réseau de liaison hydrogène n'évolue pas car la densité de l'eau adsorbée diminue (gonflement). L'eau est moins structurée que précédemment. Le profil spectral de l'eau est proche de celui de l'eau liquide. Les MgOH sont moins perturbés.
IV.2.4.7.	0,70	6	4	15,1		La distance interfoliaire et la quantité d'eau simulée GCMC ne varient plus. Le profil spectral de l'eau est de celui de l'eau liquide.
IV.2.4.7.	0,95	10	4	15,1		

**Tableau IV.-2 : récapitulatif des étapes d'hydratation de la saponite 0,7 Na. Contribution de chaque technique.**

Le domaine spectral des combinaisons de l'eau révèle en revanche un échange isotopique H/D. La bande à  $5255\text{ cm}^{-1}$  est remplacée par deux à  $5015$  et  $5250\text{ cm}^{-1}$ . Au regard du Tableau IV.-1, la bande à  $5015\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la combinaison  $\nu+\delta$  de HOD et celle à  $5250\text{ cm}^{-1}$  à  $2\nu_{\text{OD}}$  de  $\text{D}_2\text{O}$  ou de HOD ou encore à  $\nu+\delta$  de  $\text{H}_2\text{O}$ . Nous pouvons affirmer que l'échange n'est pas total avec la présence de HOD. Cependant, nous ne pouvons pas affirmer que  $\text{H}_2\text{O}$  ne soit plus présent après l'échange.

Ces expériences de substitution OH – OD ne permettent pas d'améliorer les attributions des bandes de vibration relatives à l'eau dans le proche infrarouge à cause des recouvrements en nombre d'onde des différents modes de  $\text{H}_2\text{O}$ , HOD et  $\text{D}_2\text{O}$ , contrairement à ce que l'on a pu voir précédemment (chapitres II et III).

## IV.5. Synthèse des résultats

### IV.5.1. Les étapes de l'adsorption des molécules d'eau sur la saponite 0,7 Na

Les différentes étapes de l'adsorption de molécules d'eau sur la saponite 0,7 Na sont résumées dans le Tableau IV.-2. Les informations qui y sont mentionnées tiennent compte de l'ensemble des techniques utilisées pour cette étude.

Afin d'aboutir à une description détaillée des états de l'eau et de la structure des feuillettes au cours de l'hydratation, nous avons fait appel à plusieurs techniques et méthodes expérimentales pour l'étude du système eau – saponite. Voici, sans ordre de préférence ou d'importance, les différents éléments de notre approche pluridisciplinaire : la diffraction des rayons X nous informe sur le gonflement. La gravimétrie d'adsorption d'eau fournit la prise en masse correspondant à l'eau adsorbée par l'échantillon. Les isothermes proche infrarouge nous apportent également cette information en étant à l'équilibre thermodynamique vapeur d'eau / échantillon hydraté. Ces isothermes permettent également d'atteindre la quantité d'eau résiduelle après dégazage. Les spectroscopies de vibration, proche et moyen infrarouge et Raman, nous permettent d'obtenir, d'une certaine façon, des photographies instantanées de l'eau et des feuillettes à l'échelle moléculaire. La diffraction des neutrons nous informe sur l'organisation des molécules d'eau. Enfin, les méthodes GCMC permettent, par le calcul, de retrouver certains résultats expérimentaux tout en donnant une idée de l'organisation de l'eau interfoliaire.

### IV.5.2. Les résultats encore inexploités sur cet échantillon

De nombreux spectres de diffusion Raman ont été enregistrés. La région des basses fréquences révèlent des changements importants tout au long de l'isotherme d'adsorption

d'eau. Ce sont probablement des modes de libration des molécules d'eau et des phonons du réseau argileux qui sont mis en jeu. Cependant, ces mouvements étant complexes et le rapport signal / bruit étant parfois défavorable, nous nous sommes davantage focalisés sur les résultats obtenus par spectroscopie proche infrarouge.

Comme cela a été décrit au chapitre II, la largeur à mi-hauteur des bandes de vibration renferme des informations sur la dynamique de la molécule d'eau. Cet aspect des spectres n'a pas été investigué ; ce traitement des données nécessite des ajustements notamment des largeurs à mi-hauteur qui sont parfois difficilement mesurables. Nous avons préféré nous concentrer sur l'acquisition et le traitement de données de plusieurs échantillons.

Dans le cadre de cette étude pluridisciplinaire, il est évident que la simulation des clichés de diffraction X apportera un plus concernant le positionnement des cations.

Nous n'avons pas encore exploité la totalité des informations contenues dans les configurations simulées GCMC. Notamment, en connaissant la position des molécules d'eau, nous envisageons d'étudier l'orientation des dipôles de ces molécules par rapport aux dipôles permanents dus aux cations et la charge négative.

#### IV.5.3. Les paramètres pertinents de l'hydratation à étudier

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que l'eau s'adsorbe d'abord sur les cations sodium puis sur les molécules d'eau sorbées aux sodiums.  $\text{Na}^+$  joue donc un rôle important dans l'hydratation.

Dans le chapitre suivant (V), nous nous proposons d'étudier l'influence sur l'hydratation et sur les hydroxyles structuraux de la nature du cation ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) et de leur densité (charges 0,4 et 0,7).

La localisation de la substitution est probablement actrice de l'hydratation ; le chapitre VI propose l'étude de la montmorillonite, argile dioctaédrique, extraite de la MX-80.

L'influence de la température sur l'hydratation est également abordée au chapitre VII.

Enfin, nous avons vu précédemment que les profils spectraux de l'eau varient fortement et nous avons pu en déduire qualitativement la nature de l'eau adsorbée. Le chapitre VIII se propose d'étudier finement les spectres de l'eau sur les différents échantillons du chapitre V.

Influence de la charge et de la nature du  
cation interfoliaire

<b>V.1. DESCRIPTION DES SAPONITES SODIQUES ET POTASSIQUES DÉGAZÉES.....</b>	<b>93</b>
V.1.1. DÉTERMINATION DE LA CHARGE ET LOCALISATION DU SODIUM.....	93
V.1.1.1. <i>Région des harmoniques des hydroxyles structuraux</i> .....	93
V.1.1.2. <i>Région des combinaisons de l'eau</i> .....	99
V.1.1.3. <i>Région des combinaisons des hydroxyles structuraux</i> .....	99
V.1.2. DÉTERMINATION DE LA CHARGE ET LOCALISATION DU POTASSIUM .....	103
V.1.2.1. <i>Région des harmoniques des hydroxyles structuraux</i> .....	105
V.1.2.2. <i>Région des combinaisons des hydroxyles structuraux et de l'eau</i> .....	107
<b>V.2. EFFET DE LA CHARGE SUR L'HYDRATATION. CAS DU SODIUM.....</b>	<b>107</b>
V.2.1. LES ISOTHERMES .....	107
V.2.2. NATURE DE L'EAU ADSORBÉE .....	109
V.2.2.1. <i>Evolution des spectres</i> .....	109
V.2.2.2. <i>Calcul de la densité de l'eau interfoliaire</i> .....	111
<b>V.3. HYDRATATION DES SAPONITES ÉCHANGÉES AU POTASSIUM .....</b>	<b>113</b>
V.3.1. LES ISOTHERMES .....	113
V.3.2. LA SORTIE RETARDÉE DU CATION.....	115
V.3.3. CONSÉQUENCES DE LA SORTIE DU CATION SUR L'EAU ADSORBÉE .....	117
<b>V.4. CONSÉQUENCES DE LA PRÉSENCE DES CATIONS SUR LES DONNÉES SPECTRALES DES HYDROXYLES .....</b>	<b>117</b>
V.4.1. EFFETS SUR LE SPECTRE DE L'EAU.....	117
V.4.2. ORIGINE, LOCALISATION ET EFFETS DE DIPÔLE SUR LE SPECTRE DES HYDROXYLES STRUCTURAUX .....	119

## V. Influence de la charge et de la nature du cation interfoliaire

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que le sodium est le site préférentiel d'adsorption des molécules d'eau :  $\text{Na}^+$  joue donc un rôle important dans l'hydratation. Nous nous proposons maintenant d'étudier l'influence sur l'hydratation et sur les hydroxyles structuraux de la nature du cation en considérant les deux cations monovalents  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Deux charges sont également étudiées (0,4 et 0,7) afin d'évaluer l'influence de la densité des cations dans l'espace interfoliaire sur l'hydratation.

### V.1. Description des saponites sodiques et potassiques dégazées

#### V.1.1. Détermination de la charge et localisation du sodium

Les spectres proche infrarouge normés des saponites dégazées mais non totalement déshydratées de charges 0,4 0,5 et 0,7 sont présentés (Figure V.-1). Trois zones spectrales sont touchées par le changement de la densité des cations interfoliaires. Tout d'abord, dans la région des harmoniques  $2\nu$ , les bandes correspondant aux deux types d'hydroxyles structuraux à  $7185\text{ cm}^{-1}$  et à  $7265\text{ cm}^{-1}$  sont modifiées en intensité relative. Ensuite, dans la région des combinaisons de l'eau  $\nu+\delta$  autour de  $5200\text{ cm}^{-1}$ , les modifications observées en fonction de la charge sont de deux natures : un glissement en nombre d'onde et un changement d'intensité. Enfin, la région des combinaisons  $\nu+\delta$  des hydroxyles structuraux présente également un changement d'intensité relative entre les deux bandes à  $4320$  et  $4355\text{ cm}^{-1}$  comme pour les harmoniques  $2\nu$  et d'autres changements détaillés ci-après.

##### V.1.1.1. Région des harmoniques des hydroxyles structuraux

En rappelant que la bande observée à  $7185\text{ cm}^{-1}$  correspond aux hydroxyles non perturbés et que celle observée à  $7265\text{ cm}^{-1}$  correspond aux hydroxyles perturbés par la proximité d'un cation sodium, il est évident qu'un accroissement de la densité des cations aura pour conséquence de perturber davantage d'hydroxyles. C'est pourquoi la bande à  $7185\text{ cm}^{-1}$  diminue au profit de celle à  $7265\text{ cm}^{-1}$  lorsque la charge augmente. L'intensité de la perturbation reste toutefois identique compte tenu de la constance du nombre d'onde.

Dans la région spectrale des "harmoniques" O-H, quatre bandes majoritaires sont présentes. Deux concernent les hydroxyles structuraux et les deux autres l'eau adsorbée. Grâce à ces attributions, il est possible d'effectuer une décomposition des signaux. Des

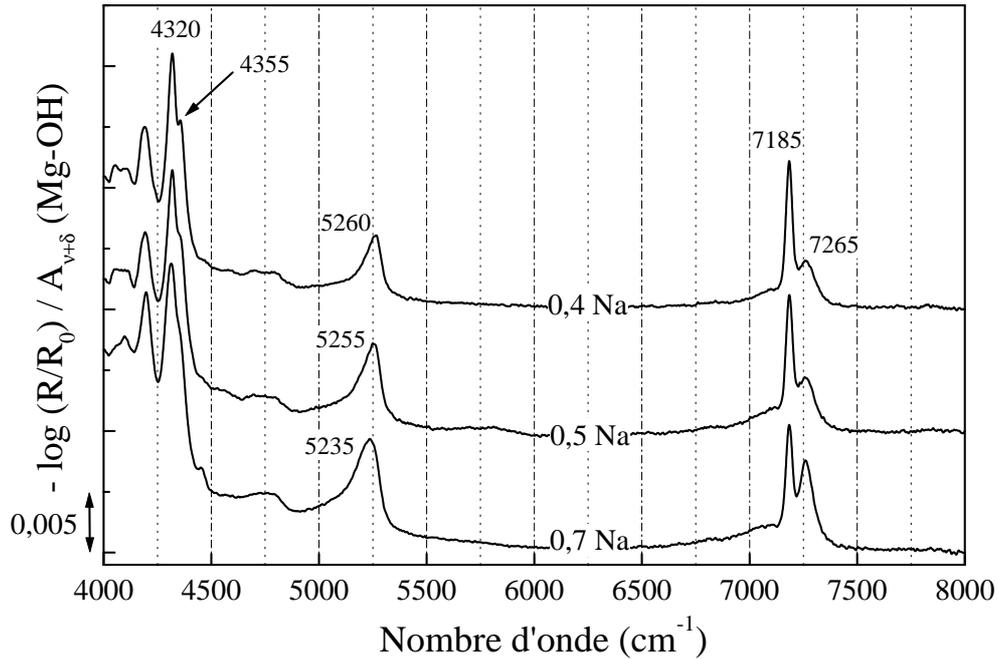


Figure V.-1 : spectres proche infrarouge des saponites sodiques dégazées de charges 0,4 0,5 et 0,7 à des  $P/P_0$  respectifs de  $6.10^{-7}$ ,  $5.10^{-7}$  et  $3.10^{-7}$ .

		Centre ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité intégrée (u.a.)	
Echantillons	0,7 Na	$\nu+2\delta$	<b>6830</b>	210	<b>0,178</b>
		$2\nu$	<b>7050</b>	190	<b>0,423</b>
		$2\nu_{np}$	7185	35	<b>0,488</b>
		$2\nu_p$	7265	<b>72</b>	<b>0,745</b>
	0,5 Na	$\nu+2\delta$	<b>6840</b>	210	<b>0,102</b>
		$2\nu$	<b>7070</b>	190	<b>0,377</b>
		$2\nu_{np}$	7185	35	<b>0,565</b>
		$2\nu_p$	7265	<b>85</b>	<b>0,511</b>
	0,4 Na	$\nu+2\delta$	<b>6845</b>	210	<b>0,068</b>
		$2\nu$	<b>7075</b>	190	<b>0,230</b>
		$2\nu_{np}$	7185	35	<b>0,576</b>
		$2\nu_p$	7265	<b>85</b>	<b>0,417</b>

Tableau V.-1 : résumé des paramètres des décompositions présentées Figure V.-2. Les données présentées en gras correspondent aux variables, les autres étant sous contraintes. La notation  $2\nu_i$  correspond à la bande harmonique,  $i=\{np, p\}$  représentant respectivement la bande des hydroxyles structuraux non perturbés puis perturbés par le sodium,  $\nu+2\delta$  et  $2\nu$  correspondant aux bandes de l'eau.

profils lorentziens s'ajustent au mieux sur les deux signaux symétriques à 7185 et 7265  $\text{cm}^{-1}$ . Un ensemble de contraintes présentées dans le Tableau V.-1 est imposé pour décomposer les trois spectres de la Figure V.-2 de manière reproductible. Ces contraintes doivent cependant respecter un certain sens physique ; la largeur à mi-hauteur des deux bandes de l'eau est majorée à une valeur "raisonnable" (autour de 200  $\text{cm}^{-1}$ ) afin d'éviter une sous-estimation de l'intensité intégrée des bandes des hydroxyles structuraux. Concernant ceux-ci, lorsqu'ils ne sont pas perturbés, nombre d'onde et largeur à mi-hauteur doivent rester fixes en fonction des charges : 7185 et 35  $\text{cm}^{-1}$  d'après les spectres expérimentaux. Pour les hydroxyles perturbés, le nombre d'onde est fixé à 7265  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes les intensités intégrées sont laissées ajustables puisque le ratio hydroxyles perturbés / non perturbés et la teneur en eau varient d'un échantillon à l'autre. Un contrôle de la proportion de l'eau dans le domaine des harmoniques est obtenu par comparaison au domaine des combinaisons ; ces dernières augmentent en nombre d'onde lorsque la charge diminue et la valeur de l'intensité intégrée dépend également de la charge par le biais de la quantité d'eau résiduelle. Une simple vérification de la tendance permet de surveiller les "procédures" de décomposition. Les Figure V.-3 et Figure V.-4 montrent le bon accord entre les résultats des décompositions autour de 7200  $\text{cm}^{-1}$  et les spectres expérimentaux des combinaisons autour de 5200  $\text{cm}^{-1}$ .

Le Tableau V.-2 résume les intensités intégrées des deux composantes relatives aux élongations MgOH, ainsi que la somme de leurs intensités intégrées et le rapport de ces dernières avec la somme. La dernière colonne du Tableau V.-2 présente également les valeurs de capacité d'échange cationique de chaque échantillon selon la méthode présentée en annexes (XI.5.). Le rapport des intensités intégrées hydroxyles perturbés sur hydroxyles totaux donne des valeurs en bonne adéquation avec les valeurs déduites des CEC.

Compte tenu du domaine spectral du proche infrarouge et du faible écart en nombre d'onde entre les signaux des deux types d'hydroxyle (III.1.1.4.), nous allons considérer de manière raisonnable que le coefficient d'absorption est le même pour chaque type d'OH de structure. D'après la formule d'une demi maille de saponite de charge  $x$ ,  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_x$ , si un ion sodium perturbe  $N_p$  hydroxyles, la charge doit être donnée par  $N_p x = n_{OH}^p = \frac{A(2\nu_p)}{\varepsilon}$  avec  $\varepsilon$  un coefficient d'absorption.

Pour la même raison, le nombre total d'hydroxyles structuraux est relié par l'équation

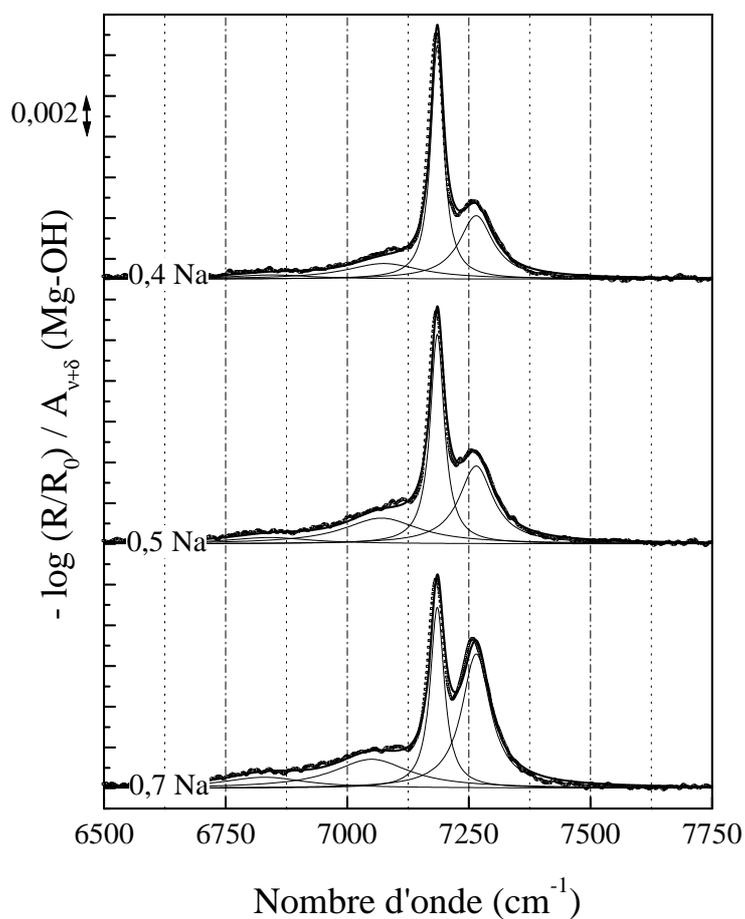


Figure V.-2 : décomposition des spectres proche infrarouge dans la région des harmoniques pour les saponites sodiques dégazées de charges 0,4 0,5 et 0,7. Les spectres expérimentaux sont représentés en gras.

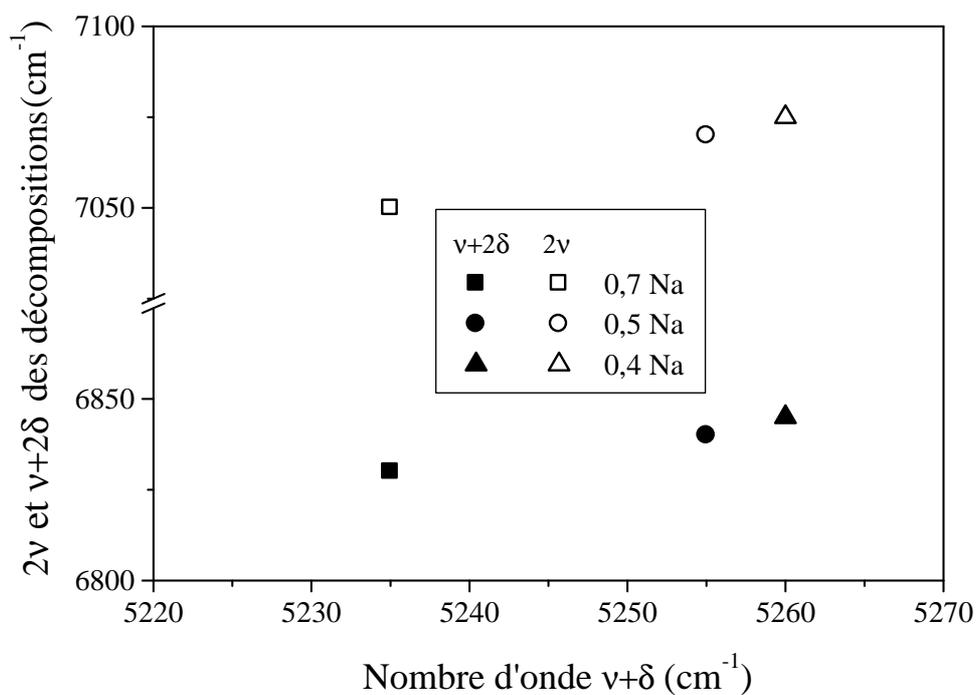


Figure V.-3 : comparaison des fréquences provenant des signaux expérimentaux  $v+\delta$  et des signaux expérimentaux décomposés  $2v$  et  $v+2\delta$ .

suivante :  $A(2\nu_p) + A(2\nu_{np}) = 2\varepsilon$ . Ainsi, la charge doit être :  $x = \frac{2}{N_p} \frac{A(2\nu_p)}{A(2\nu_p) + A(2\nu_{np})}$ .

Dans cette expression, les intensités intégrées sont déduites des spectres et par conséquent  $N_p$  peut être estimé. A partir du Tableau V.-2, nous pouvons déduire que la valeur de  $N_p$  se situe autour de 2.

Dans le but de discuter des largeurs à mi-hauteurs, nous pouvons nous référer aux deux représentations de phlogopite et talc de la Figure V.-5. Cette dernière permet de rendre compte des possibilités d'interaction cation – hydroxyles en fonction des distances inter atomiques et en fonction de la position des feuillets les uns par rapport aux autres. D'après la discussion en IV.2.4.3. et IV.2.4.4., nous pouvons considérer que le sodium se situe à proximité du déficit de charge dû à la substitution. Ainsi, avec une structure cristalline de type phlogopite (Figure V.-5 A) où les feuillets sont en vis-à-vis (Bouchet, Meunier et Sardini, 2000), le sodium se situe à une distance d'environ 3,1 Å de l'hydrogène de l'hydroxyle le plus proche et à 4 Å de l'autre ; dans le cas de la structure de type talc (Figure V.-5 B) où les feuillets sont décalés (Bouchet, Meunier et Sardini, 2000), les distances sodium – hydrogènes sont 3,1 Å et 3,6 Å. Ces représentations à l'échelle atomique mettent en évidence l'existence de plusieurs distances  $\text{Na}^+\cdots\text{HO}$  suffisamment faibles pour permettre des interactions. Or, l'intensité de la perturbation dépendant notamment de la distance sodium - hydroxyles, il existe plusieurs perturbations d'intensités différentes. De plus, chacune des cages représentées Figure V.-5 étant entourée de six autres, le système présente plusieurs distances  $\text{Na}^+\cdots\text{HO}$  supérieures à 3,1 Å. En considérant cela, les largeurs à mi-hauteur observées entre 72 et 85  $\text{cm}^{-1}$  qui sont relativement grandes en comparaison à celles des non perturbés de 35  $\text{cm}^{-1}$ , sont tout à fait expliquées par l'existence de perturbations d'intensités différentes. Cependant, nous ne pouvons pas préciser s'il s'agit d'un nombre bien défini de distances  $\text{Na}^+\cdots\text{HO}$  ou d'une distribution de distances. L'évolution des largeurs à mi-hauteur entre échantillons de charge différente s'explique par l'évolution de la structure cristalline entre talc et phlogopite ; en augmentant la charge, les feuillets vont passer d'une configuration décalée à une configuration en vis-à-vis. La plus courte distance OH sodium restant égale à 3,1 Å, l'autre distance passe de 3,6 à 4 Å.

L'analyse du Tableau V.-2 montre également que la somme des intensités intégrées n'est pas constante d'une charge à l'autre alors que les spectres ont été normés sur l'intensité intégrée des bandes de combinaison  $\nu+\delta$  des hydroxyles structuraux. Cette dernière normation n'étant pas à remettre en cause d'après les résultats quantitatifs obtenus sur les signaux de combinaison de l'eau (III.3.3.2.), la description des

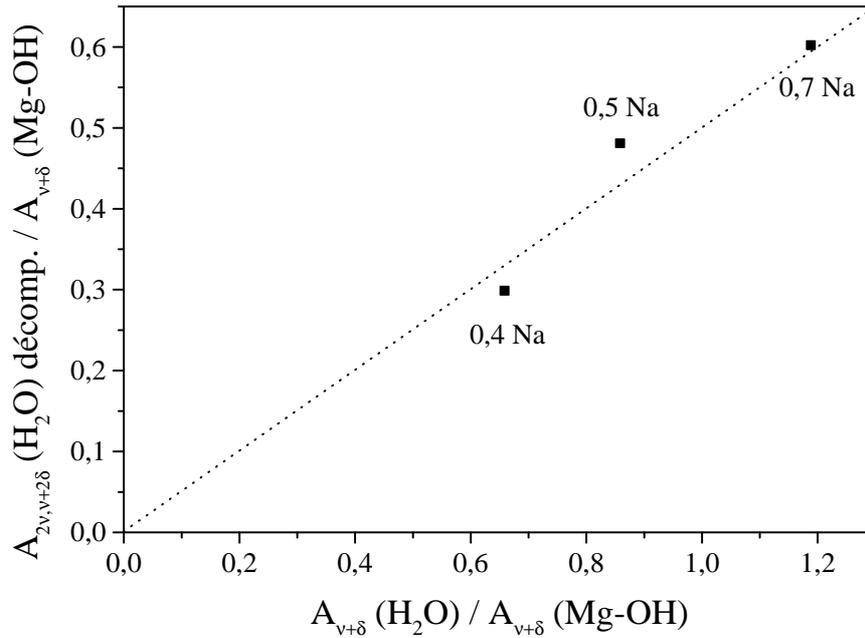


Figure V.-4 : comparaison des quantités d'eau mesurées par proche infrarouge dans la région des harmoniques d'après la décomposition des signaux et dans la région des combinaisons.

		A(2ν <sub>p</sub> )	A(2ν <sub>np</sub> )	A(2ν <sub>p</sub> )+A(2ν <sub>np</sub> )	A(2ν <sub>p</sub> )/[A(2ν <sub>p</sub> )+A(2ν <sub>np</sub> )]	Charge déduite des CEC
Echantillons	0,7 Na	0,745	0,488	1,23	0,60 ± 0,01	0,64 ± 0,03
	0,5 Na	0,511	0,565	1,08	0,47 ± 0,01	0,49 ± 0,03
	0,4 Na	0,417	0,576	1,00	0,42 ± 0,01	0,43 ± 0,02

Tableau V.-2 : calcul de la charge à partir des données de décomposition des spectres pour les charges 0,4 0,5 et 0,7. A(i) est l'aire de la bande i et 2ν<sub>np</sub> et 2ν<sub>p</sub> correspondent respectivement aux bandes harmoniques des hydroxyles structuraux non perturbés puis perturbés par le sodium.

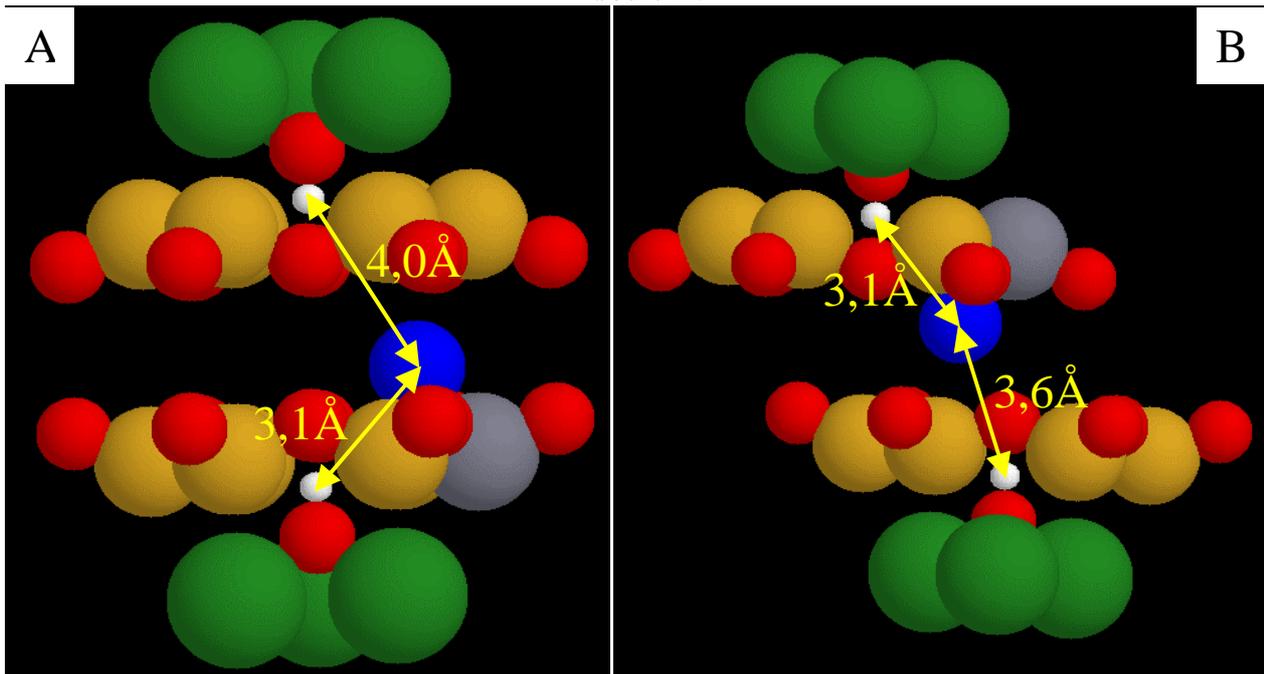


Figure V.-5 : représentation à l'échelle moléculaire de deux cavités ditrigonales dont l'une possède une substitution et dans deux configurations : A type phlogopite et B type talc.

hydroxyles ne permet pas d'expliquer cette variation. La charge  $x$  étant bien retrouvée pour chaque échantillon par le rapport des intensités intégrées, c'est l'ensemble des signaux qui serait modifié. Une des explications provient du recouvrement des signaux de l'eau dans cette région spectrale, signaux qui sont plus importants pour l'échantillon de charge 0,7 (Figure V.-4). Une deuxième explication est tirée du caractère structural intermédiaire des saponites entre talc et phlogopite ; la saponite ne conserve pas notamment le centre d'inversion des deux structures précédentes ce qui, pour raison de symétrie, rend actifs plus de modes des groupements OH dans le cas des saponites par rapport au talc. La troisième explication concerne la variation du coefficient d'absorption de l'élongation d'un groupement OH par le changement des propriétés diélectriques du milieu induites par la densité des cations différente d'une charge à l'autre.

Pour conclure sur la mesure de la charge par proche infrarouge, le Tableau V.-2 montre une bonne corrélation entre charge et ratio des intensités intégrées. Il faudrait effectuer des mesures sur d'autres échantillons de charges différentes afin de confirmer cette tendance. Moyennant un étalonnage, les spectres proche infrarouge permettent de mesurer la charge d'une saponite plus rapidement qu'une mesure de CEC.

#### V.1.1.2. Région des combinaisons de l'eau

Les chapitres III et IV ont montré que l'intensité intégrée de la bande des combinaisons de l'eau est proportionnelle à la quantité d'eau adsorbée à la fois sur la silice Merck K60 et sur la saponite 0,7 Na. Les cations interfoliaires étant les sites d'adsorption de l'eau résiduelle après dégazage (IV.2.4.1.), la quantité d'eau initiale dépend ainsi de la charge. La fréquence des combinaisons des modes de ces molécules d'eau varie elle aussi avec la charge (Figure V.-1). Ceci peut être interprété comme la conséquence du champ électrique local créé par les cations mais surtout par la densité des cations qui, en augmentant, accroît les perturbations entre molécules d'eau sorbées. A l'aide de la Figure V.-6, nous observons que la fréquence de combinaison de l'eau dépend de la charge : plus la charge est élevée, plus la fréquence est basse, ce qui peut s'interpréter comme l'augmentation des possibilités des molécules d'eau à interagir plus facilement entre elles

#### V.1.1.3. Région des combinaisons des hydroxyles structuraux

La région spectrale de 4000 à 4600  $\text{cm}^{-1}$  fait intervenir les combinaisons des élongations O-H des hydroxyles structuraux avec différents mouvements ayant pour

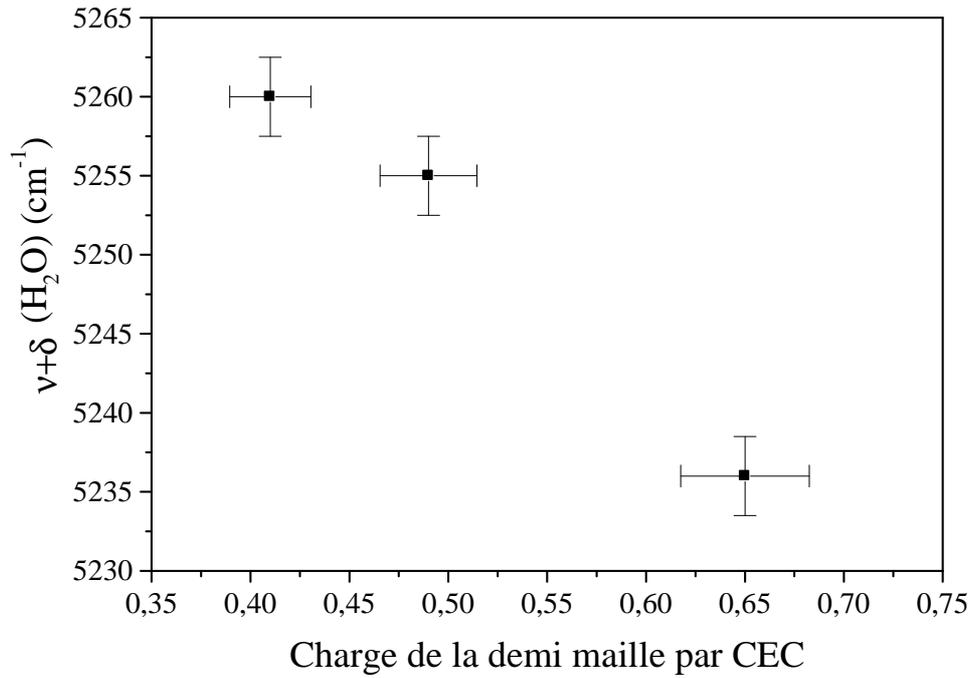


Figure V.-6 : corrélation entre le nombre d'onde de la bande de combinaison de l'eau et la charge mesurée d'après les capacités d'échange cationique.

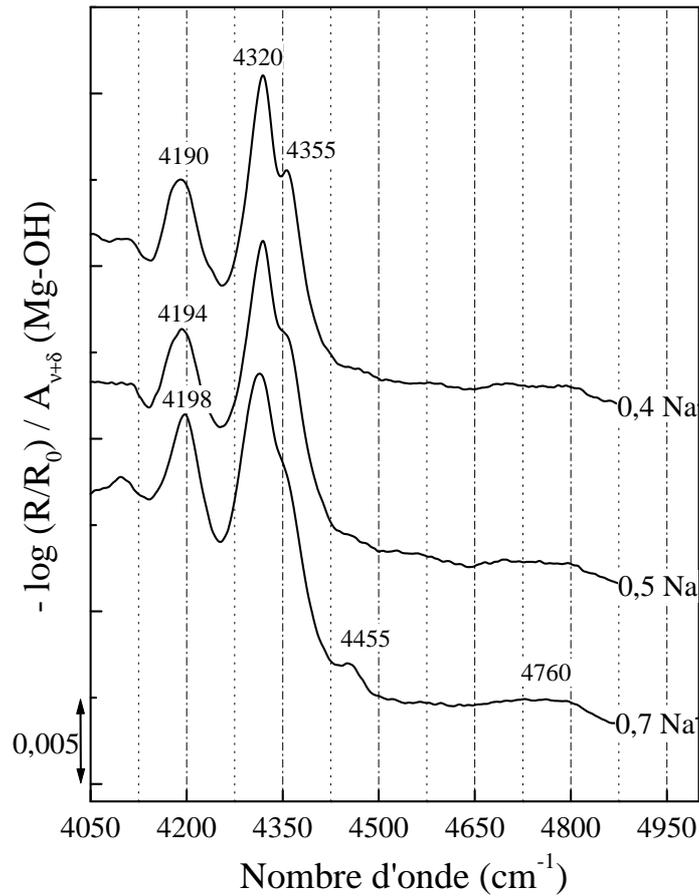
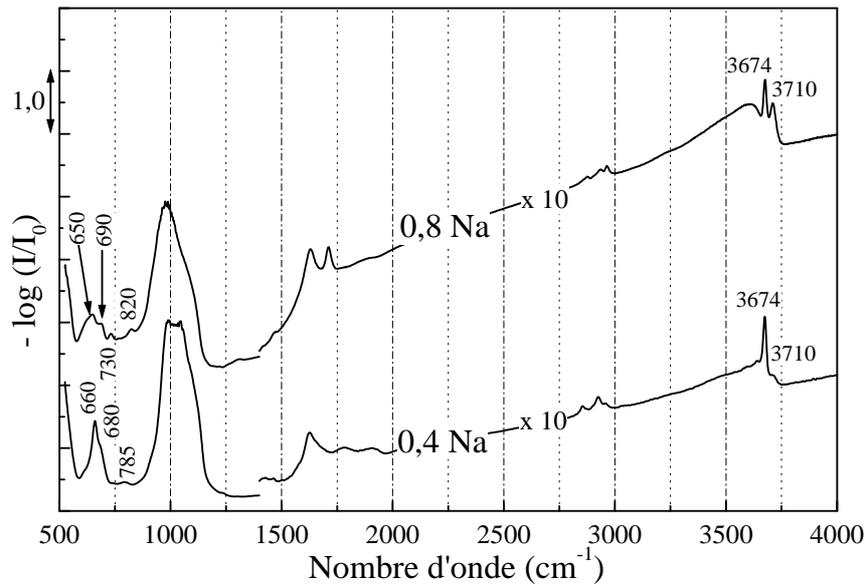


Figure V.-7 : spectres proche infrarouge des saponites sodiques dégazées de charges 0,4 0,5 et 0,7 à des  $P/P_0$  respectifs de  $6.10^{-7}$ ,  $5.10^{-7}$  et  $3.10^{-7}$  : région des combinaisons  $\nu+\delta$  des hydroxyles structuraux.

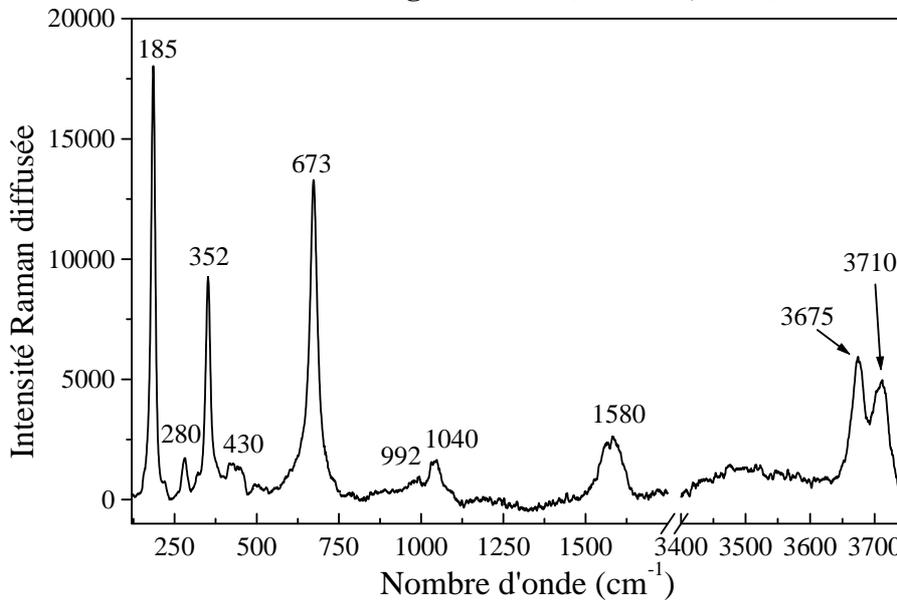
conséquence la variation de l'angle Mg-O-H ou la rotation de l'hydroxyle autour de sa position d'équilibre. Nous noterons ces différentes combinaisons  $\nu+\delta$ , avec  $\nu$  une "vraie" élongation O-H et  $\delta$  un ensemble de modes qui seront détaillés. L'analyse visuelle des spectres proche infrarouge dans cette région spectrale (Figure V.-7) ne montre que de très faibles variations tant en nombre d'onde qu'en intensité. Il sera donc difficile de séparer les OH perturbés des non perturbés et donc, de déterminer la charge, dans cette zone spectrale.

Parce que nous étudions des cristaux ayant une structure intermédiaire au talc et à la phlogopite qui sont centro-symétriques, certains modes sont actifs en Raman et d'autres en infrarouge, d'après le principe d'exclusion. Or, pour être actif en infrarouge, un mode de vibration doit être de symétrie u et, à l'inverse, pour être actif en Raman, un mode de vibration doit être de symétrie g. Sachant que la combinaison de deux modes u et g est u et que la combinaison de deux modes u ou de deux modes g est g, un nombre d'onde dans le domaine du proche infrarouge correspond à la combinaison d'un nombre d'onde d'une bande fondamentale Raman (g) et d'une infrarouge (u). Pour une combinaison de type  $\nu+\delta$ , deux fréquences sont donc attendues, une correspondant à  $\nu_u+\delta_g$  et l'autre à  $\nu_g+\delta_u$ . Compte tenu de la largeur à mi-hauteur des bandes  $\nu$  et  $\delta$  et de la faible différence en nombre d'onde entre les modes Raman et infrarouge, les bandes des deux types de combinaison évoqués précédemment se recouvrent. Ceci participe aux largeurs à mi-hauteur des bandes de combinaison. Par la suite, nous ne noterons plus les symétries u et g pour alléger l'écriture. Cependant, il faudra toujours garder à l'esprit l'existence des deux types de combinaison. Dans le Tableau V.-3, nous proposons une attribution des spectres proche infrarouge de la Figure V.-7 à partir des nombres d'onde fondamentaux issus de la Figure V.-8 (infrarouge : Pelletier, 1999) et de la Figure V.-9 (Raman). Les attributions des bandes fondamentales  $\delta$  proviennent d'études antérieures (Farmer and Russell, 1964 ; Rosasco and Blaha, 1980).

Tout d'abord, la bande située autour de  $4200\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la combinaison  $\nu$  avec une vibration translationnelle des 2 OH en vis-à-vis d'un même feuillet, notée  $\delta_{\text{HO-Mg-OH}}$ . Chaque OH est en effet couplé à son symétrique par rapport au plan des Mg. Ainsi, à faible charge x, deux types de couplage existent entre deux OH non perturbés (HO-Mg-OH) et entre un OH perturbé et un non perturbé (HO-Mg-OH...Na<sup>+</sup>) ; à plus haute charge, le deuxième type de couplage est le plus probable compte tenu de la densité de cations, sans oublier le couplage suivant qui est probable : Na<sup>+</sup>...HO-Mg-OH...Na<sup>+</sup>. Ceci explique l'affinement de la composante à plus bas nombre d'onde avec l'augmentation de la charge car la liaison OH est "plus dure" si un sodium est à



**Figure V.-8 : spectres moyen infrarouge des saponites sodiques dégazées de charges 0,4 et 0,8, en transmission sur grilles d'or (Pelletier, 1999).**



**Figure V.-9 : spectre de diffusion Raman de la saponite 0,7 Na dégazée à un  $P/P_0$  de  $9.10^{-7}$ .**

Nombres d'onde expérimentaux ( $cm^{-1}$ ) correspondant aux modes suivants :			
élongation $\nu_{OH}$ #	mode $\delta$ #		$\nu + \delta$ ###
3675 (R)	535(IR)##	$\nu_{HO-Mg-OH}$ u	4190 à 4198
3710 (R)	499(IR)##		
3674 (IR)	673(R)	$\nu_s Si-O-Si$ g	4320
3708 (IR)			
3710 (R)	650-690(IR)	OH librations	4355
3675 (R)			
3675 (R)	820(IR)	$\nu_s Si-O-Si$ u	4455
3710 (R)	730(IR)		
3708 (IR)	1040(R)	$\nu_a Si-O-Si$ g	4760
3674 (IR)			

**Tableau V.-3 : comparaison des nombres d'onde des bandes fondamentales et de combinaison. # : Figure V.-8 (IR) et Figure V.-9 (R) ; ## : Rosasco and Blaha, 1980 ; ### : Figure V.-7.**

proximité. Ainsi, la bande autour de  $4200\text{ cm}^{-1}$  s'affine et se déplace vers les plus hauts nombres d'onde.

Ensuite, la bande à  $4320\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la combinaison  $\nu + \delta_{\text{Si-O-Si}}$  où  $\delta_{\text{Si-O-Si}}$  est le mouvement de l'hydroxyle impliqué par la respiration du cycle Si-O-Si, avec les fréquences infrarouge pour  $\nu$  et Raman symétrique pour  $\delta$ . Lorsque la charge augmente, le nombre de cages substituées augmente au détriment de celui des cages non substituées. Il est même envisageable d'avoir des cages di-substituées aux charges élevées. La bande  $\delta_{\text{Si-O-Si}}$  est donc de plus en plus large ce qui a pour conséquence l'élargissement de la combinaison avec l'augmentation de la charge.

Puis, vient la bande observée à  $4355\text{ cm}^{-1}$ . Elle est attribuée à la combinaison  $\nu + \delta_{\text{OH}}$  où  $\delta_{\text{OH}}$  est la déformation de l'angle Mg-O-H due à un mouvement du réseau des OH. Cette déformation est souvent appelée libration car il s'agit des phonons du réseau.

Ensuite, la bande à  $4455\text{ cm}^{-1}$ , visible principalement pour la charge 0,7, beaucoup moins pour la charge 0,5 et encore moins pour la charge 0,4, est attribuée à la combinaison  $\nu + \delta_{\text{Si-O-Si}}$  où  $\delta_{\text{Si-O-Si}}$  est le mouvement de l'hydroxyle impliqué par la respiration du cycle Si-O-Si, avec les fréquences Raman symétrique pour  $\nu$  et infrarouge pour  $\delta$ . Il s'agit de la complémentaire à celle à  $4320\text{ cm}^{-1}$ . La faible intensité de cette bande peut provenir de la faible variation du moment dipolaire lors des elongations Si-O-Si ; cette variation est cependant plus élevée dans le cas des Si-O-Al, qui, rappelons le, sont plus nombreux lorsque la charge  $x$  augmente. Ceci est en accord avec l'intensité plus élevée de la bande à  $4455\text{ cm}^{-1}$  sur l'échantillon de charge 0,7.

Enfin, la bande à  $4760\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la combinaison  $\nu + \delta_{\text{Si-O-Si}}$  où  $\delta_{\text{Si-O-Si}}$  est le mouvement de l'hydroxyle impliqué par la respiration du cycle Si-O-Si comme pour la  $4320\text{ cm}^{-1}$ , mais avec les fréquences infrarouge pour  $\nu$  et Raman anti-symétrique pour  $\delta$ .

### V.1.2. Détermination de la charge et localisation du potassium

Seules les saponites potassiques de charges 0,4 et 0,7 ont pu être analysées en spectroscopie proche infrarouge (Figure V.-10). Les expériences de diffraction des rayons X manquent à cette étude et sont en cours d'acquisition. Afin d'éviter les redondances avec les paragraphes précédents, seuls les différences marquantes provenant de l'échange de cations sont détaillées.

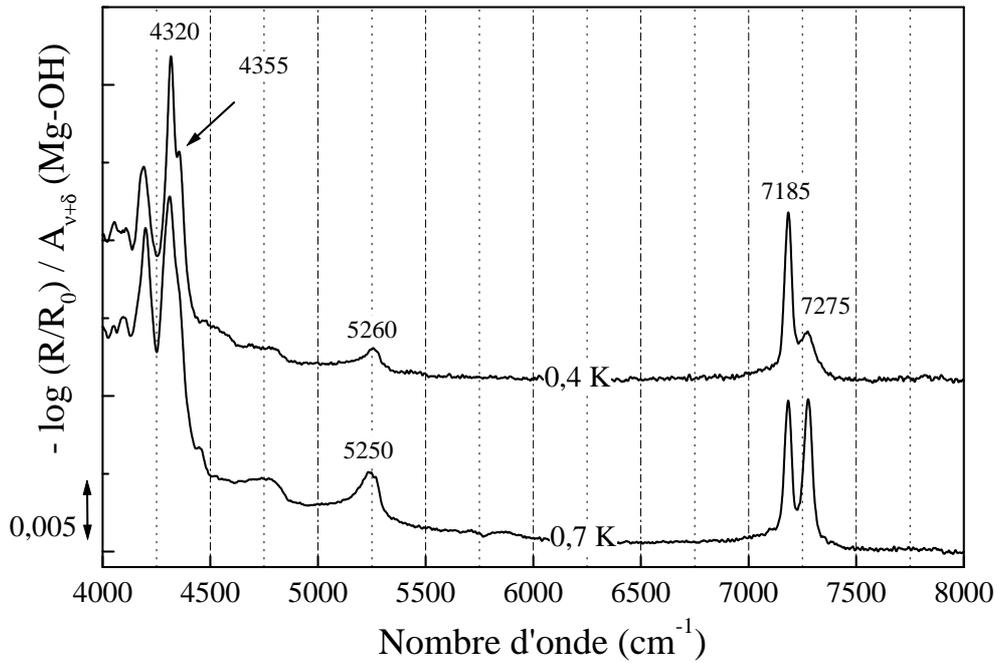


Figure V.-10 : spectres proche infrarouge des saponites potassiques dégazées de charges 0,4 et 0,7 à des  $P/P_0$  respectifs de  $5.10^{-7}$ ,  $1,2.10^{-6}$ .

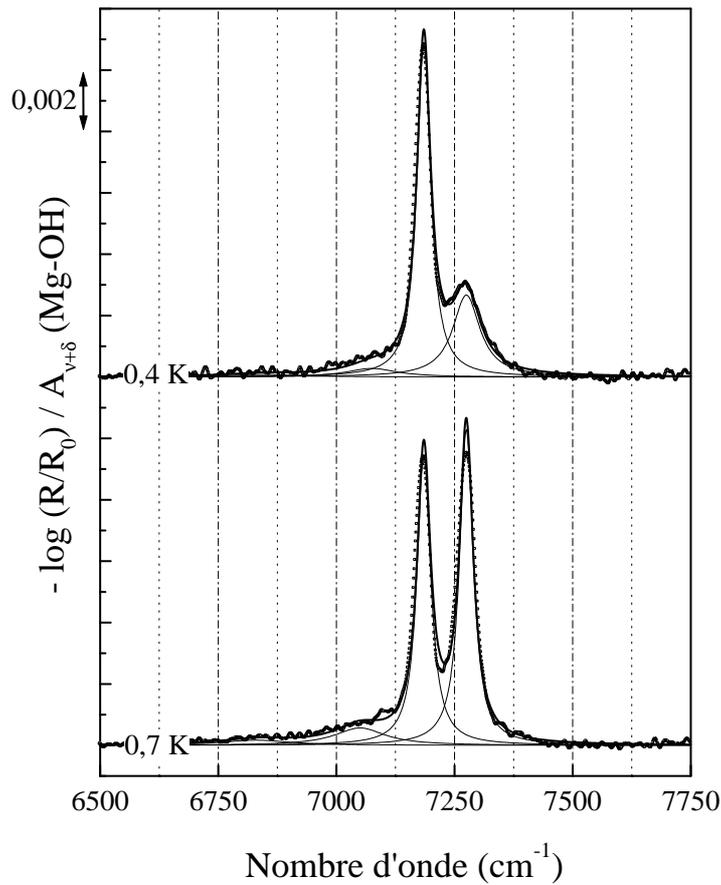


Figure V.-11 : décomposition des spectres proche infrarouge dans la région des harmoniques pour les saponites potassiques dégazées de charges 0,4 et 0,7. Les spectres expérimentaux sont représentés en gras.

Les combinaisons des hydroxyles structuraux, les combinaisons de l'eau et les harmoniques sont touchées par le changement de charge (et de la nature de la charge), avec les mêmes tendances que dans le cas des échantillons sodiques.

#### V.1.2.1. Région des harmoniques des hydroxyles structuraux

Nous avons utilisé la méthode de décomposition détaillée en V.1.1.1 sur les spectres des échantillons échangés au potassium (Figure V.-11). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.-4. La Figure V.-12 montre la corrélation entre la charge déterminée par spectroscopie et celle déterminée par la mesure des CEC. Une droite relie parfaitement les deux points et l'origine du repère. Nous pouvons en déduire que le nombre moyen d'OH perturbés par un potassium est le même pour les deux charges, avec une valeur de 1,6. Cette valeur inférieure à celle obtenue sur les échantillons sodiques (autour de 2) signifie que la structure de nos échantillons potassiques est plus proche de celle d'une phlogopite, avec des feuillets en vis-à-vis. Une confirmation expérimentale provient des largeurs à mi-hauteur des bandes qui sont plus fines car la distribution des interactions OH – potassium est plus étroite que celle des interactions OH - sodium. Toujours au regard des largeurs à mi-hauteur de la bande des hydroxyles perturbés plus faible dans le cas du potassium ( $35\text{ cm}^{-1}$  pour la charge 0,7 et  $70\text{ cm}^{-1}$  pour la charge 0,4, au lieu de  $72$  et  $85\text{ cm}^{-1}$ , respectivement, dans le cas des échantillons sodiques), les hydroxyles structuraux sont perturbés d'une manière beaucoup plus homogène par le potassium que par le sodium. La taille du potassium est responsable de ce phénomène ; plus gros que le sodium, il a la taille idéale pour se loger dans la cavité ditrigonale. Sa stabilité doit être assurée par les interactions avec les atomes d'oxygène et le déficit de charge dû à la substitution ; notons également que la charge positive du potassium est plus diffuse que celle du sodium compte tenu d'un ratio charge sur taille inférieur. Etant localisé dans la cavité ditrigonale (Figure V.-13), la perturbation d'un hydroxyle par un cation potassium doit être plus forte que celle engendrée par un cation sodium car la distance OH- $\text{K}^+$  doit être plus faible que la distance OH- $\text{Na}^+$  ; ceci est confirmé par les spectres proche infrarouge qui présentent le nombre d'onde d'un OH perturbé par le potassium  $15\text{ cm}^{-1}$  plus haut que celui d'un OH perturbé par le sodium. La perturbation de nature répulsive est plus forte. Il est également important de noter la grande différence au niveau des largeurs à mi-hauteur des bandes des OH perturbés entre les deux charges 0,4 et 0,7 pour le potassium, respectivement  $70$  et  $35\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de la plus forte charge, les deux feuillets en vis-à-vis doivent être directement en face, sans glissement entre les feuillets, comme

Echantillons			Centre (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	Intensité intégrée (u.a.)
Echantillons	0,7 K	v+2δ	<b>6830</b>	180	<b>0,048</b>
		2v	<b>7050</b>	130	<b>0,119</b>
		2v <sub>np</sub>	7185	35	<b>0,521</b>
		2v <sub>p</sub>	7275	<b>35</b>	<b>0,565</b>
	0,4 K	v+2δ	<b>6845</b>	180	<b>0,023</b>
		2v	<b>7075</b>	130	<b>0,057</b>
		2v <sub>np</sub>	7185	35	<b>0,599</b>
		2v <sub>p</sub>	7275	<b>70</b>	<b>0,293</b>

Tableau V.-4 : résumé des paramètres des décompositions présentées Figure V.-11. Les données présentées en gras correspondent aux variables, les autres étant sous contraintes. La notation 2v<sub>i</sub> correspond à la bande harmonique, i={np, p} représentant respectivement la bande des hydroxyles structuraux non perturbés puis perturbés par le potassium, v+2δ et 2v correspondant aux bandes de l'eau.

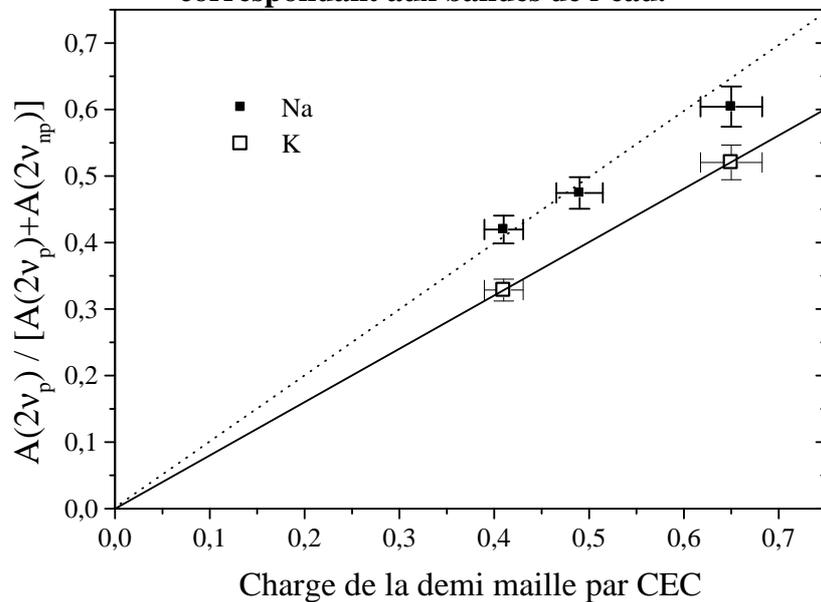


Figure V.-12 : corrélation entre la charge déduite des spectres proche infrarouge (Tableau V.-4) et la charge mesurée d'après les capacités d'échange cationique. Saponites potassiques en carrés pleins et saponites sodiques en carrés ouverts.

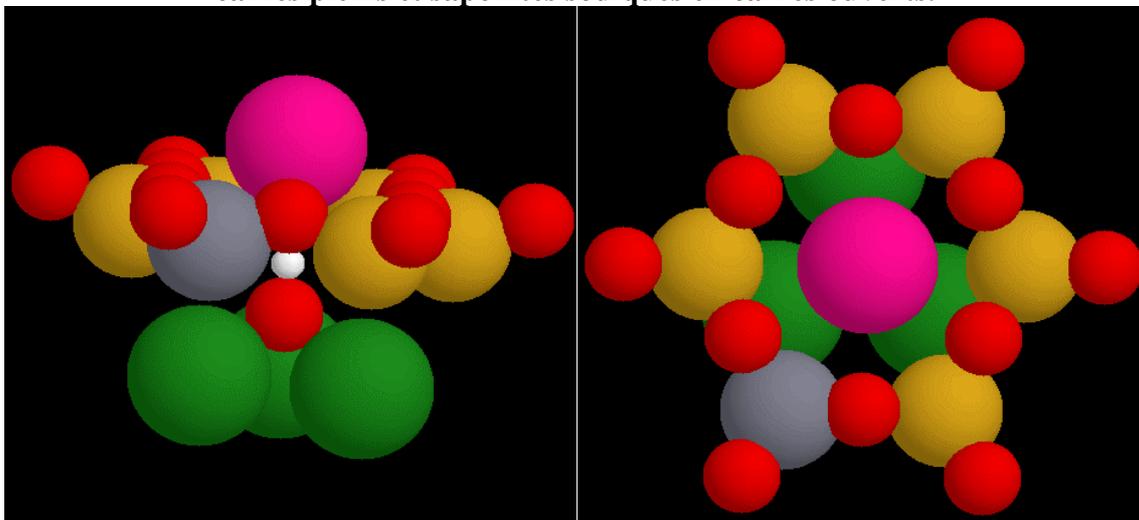


Figure V.-13 : représentation à l'échelle moléculaire d'un cation potassium dans une cavité ditrigonale.

pour une phlogopite. La représentation à l'échelle moléculaire, Figure V.-13, rend bien compte des possibilités d'interaction feuillet – potassium - feuillet. Sur cette figure, seul un feuillet est présenté car la distance interlamellaire n'est pas connue à cet instant pour ces échantillons. L'acquisition des clichés de diffraction est prévue.

#### V.1.2.2. Région des combinaisons des hydroxyles structuraux et de l'eau

La région des combinaisons des hydroxyles structuraux semble peu touchée par la présence du potassium comme cation compensateur. De même, le changement de la valeur de la charge affecte peu les spectres (Figure V.-14). Ceci confirme les variations molles déjà observées pour les échantillons sodiques (V.1.1.3).

La fréquence des combinaisons de l'eau varie quant à elle avec la charge (Figure V.-10). La variation observée suit la même tendance entre les saponites potassiques et sodiques. Ceci confirme l'hypothèse évoquée en V.1.1.2 ; la dépendance du nombre d'onde en fonction de la charge  $x$  est la conséquence du champ électrique local créé par les cations mais surtout de la densité des cations qui, en augmentant, accroît les perturbations entre molécules d'eau sorbées. En confirmation de ce dernier point, les spectres des deux échantillons de charge 0,4 présentent la bande des combinaisons de l'eau à  $5260\text{ cm}^{-1}$  tandis qu'une différence est constatée pour les échantillons de charge 0,7 : le décalage vers les bas nombres d'onde est plus faible pour le potassium,  $10\text{ cm}^{-1}$  contre  $25\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du sodium. La quantité d'eau étant plus importante pour l'échantillon sodique (3 à 4 fois plus), l'encombrement des molécules d'eau est supérieur, d'où un décalage en nombre d'onde plus important pour cet échantillon.

## V.2. Effet de la charge sur l'hydratation. Cas du sodium.

### V.2.1. Les isothermes

Les isothermes obtenues à partir des spectres proche infrarouge sont présentées Figure V.-15. Tout au long de l'isotherme, la quantité d'eau adsorbée croît avec la charge. Ceci n'est pas surprenant car, d'après le chapitre IV, ce sont les cations qui sont les sites préférentiels d'adsorption.

Afin de mieux comparer ces isothermes, la Figure V.-16 dérive de la Figure V.-15 après une normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires déterminés par la mesure des CEC. Jusqu'à 60 % d'humidité relative, la superposition des isothermes est quasiment parfaite. La Figure V.-16 révèle que la sortie des cations a lieu à un  $P/P_0$  légèrement plus faible lorsque la charge est plus élevée. Ce même décalage en  $P/P_0$  est également observé

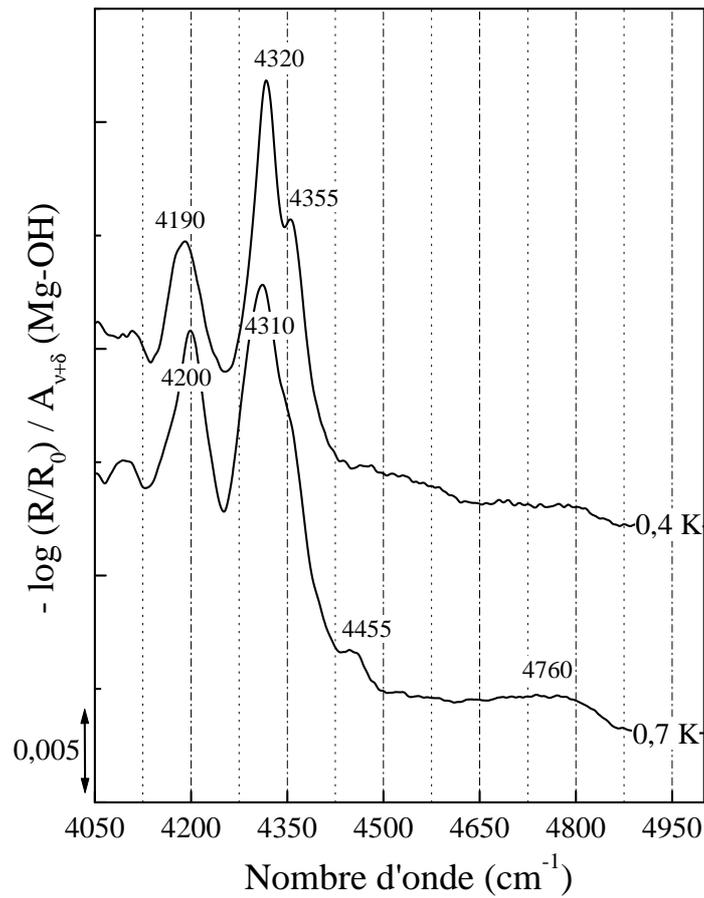


Figure V.-14 : spectres proche infrarouge des saponites potassiques dégazées de charges 0,4 et 0,7 à des  $P/P_0$  respectifs de  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $1,2 \cdot 10^{-6}$  : région des combinaisons  $v+\delta$  des hydroxyles structuraux.

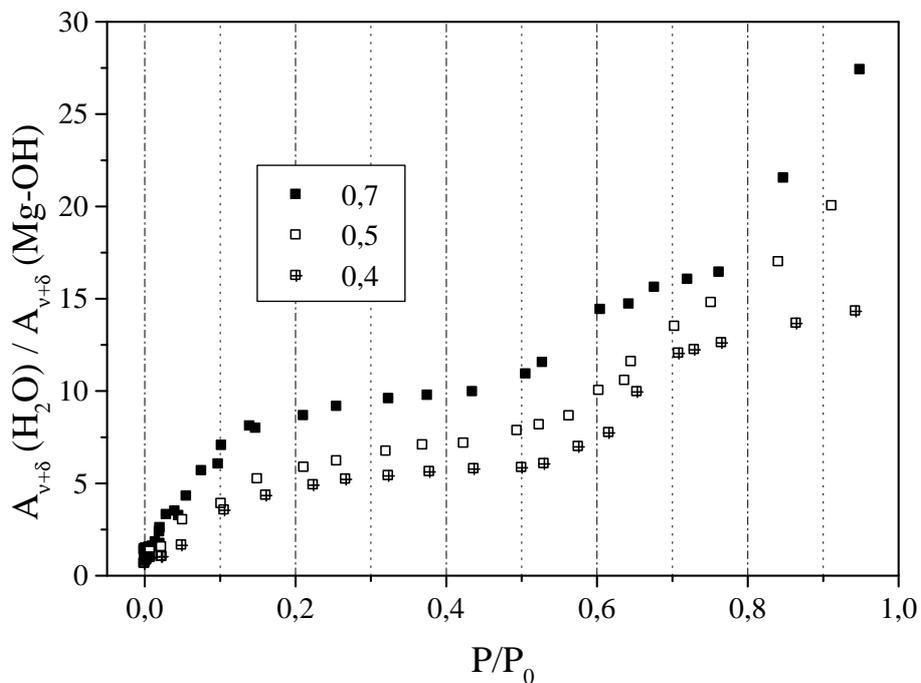


Figure V.-15 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na. Normation par rapport aux hydroxyles structuraux.

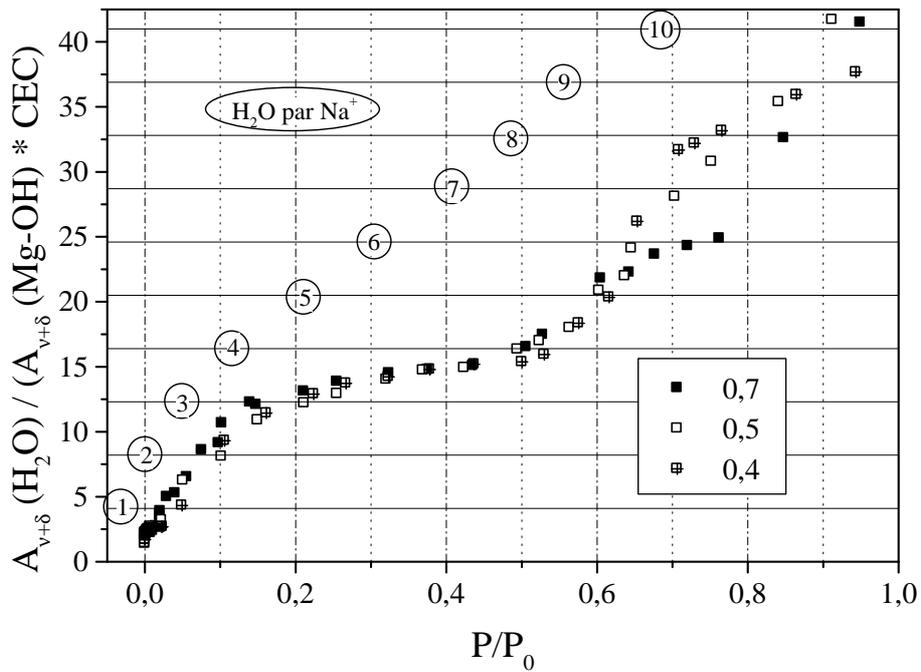
pour la marche à 0,55 environ. Il peut s'expliquer par la densité des cations : l'échelle en  $P/P_0$  étant liée à une échelle en énergie d'adsorption, l'adsorption est d'autant plus énergétique que les sites constituent de bons accepteurs de molécules d'eau. La proximité de clusters d'eau autour des cations favorise l'adsorption de nouvelles molécules. Cette explication est cohérente avec la diminution du maximum en nombre d'onde du massif de combinaison de l'eau lorsque la charge augmente (Figure V.-6) La superposition parfaite des isothermes confirme bien que les cations constituent les sites d'adsorption jusqu'à 60 % d'humidité relative.

Au delà de 60 % d'humidité relative, plus la charge est faible, plus la quantité d'eau par cation devient élevée. D'après IV.2.4.5., à partir de 20 % d'humidité relative, l'eau ne s'adsorbe plus directement sur le cation mais plutôt sur l'eau déjà adsorbée. Plus la densité de cation est élevée, plus les sites vont "se rejoindre". Du point de vue des molécules d'eau, plus il y a de cations dans l'espace interfoliaire, moins il y a de place disponible entre cations. Deux questions se posent alors : la charge influence-t-elle le réseau de liaisons hydrogène ? La charge influence-t-elle la densité de l'eau de l'espace interfoliaire ? Des réponses sont données respectivement en V.2.2.1 et 0.

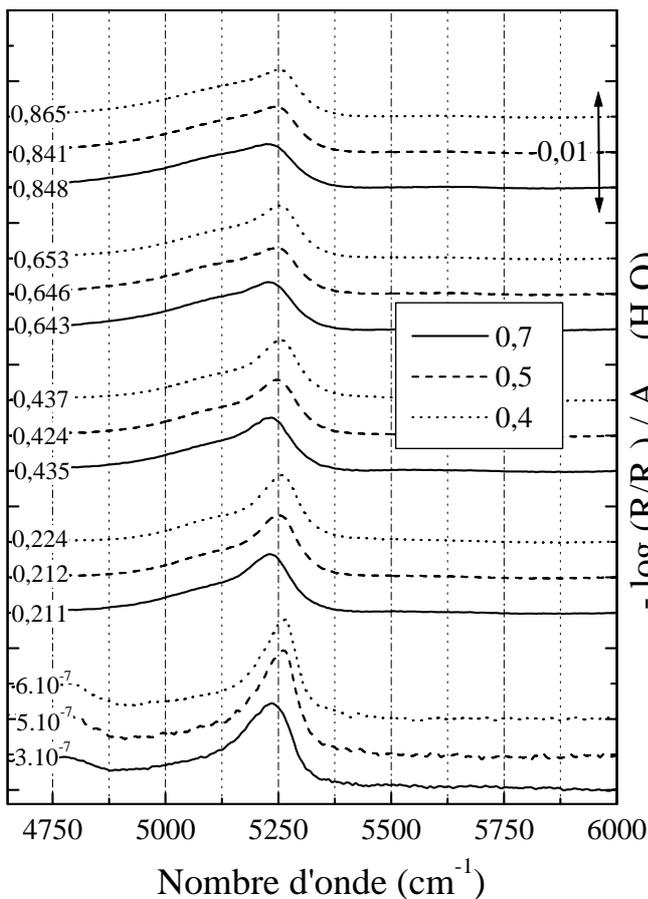
## V.2.2. Nature de l'eau adsorbée

### V.2.2.1. Evolution des spectres

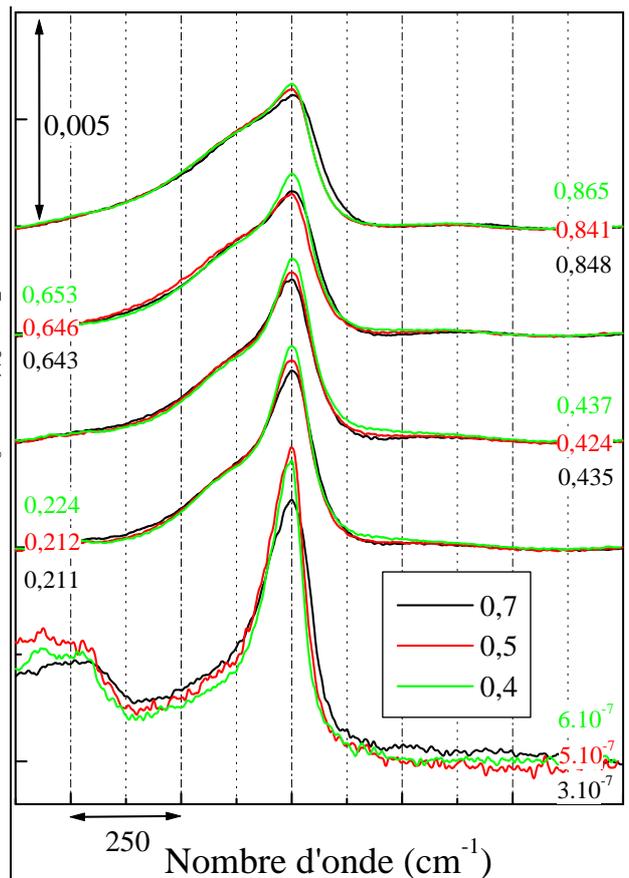
Les bandes de combinaison de l'eau à diverses humidités relatives sont comparées Figure V.-17 en fonction de la charge. Les spectres ont été normés sur la quantité d'eau adsorbée. De ce fait, la diminution de la valeur du maximum des bandes lorsque  $P/P_0$  augmente est due à leur élargissement, les intensités intégrées restant égales. En comparant les spectres par série des trois charges, seul un décalage en nombre d'onde est observé. Ce décalage est à peu près constant quelle que soit la valeur de  $P/P_0$  ; plus la charge est élevée, plus les bandes sont observées à bas nombre d'onde. Ce décalage est de  $8 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  entre les charges 0,4 et 0,5 et, de  $20 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  entre les charges 0,5 et 0,7, en remarquant toutefois que ce décalage semble décroître lorsque  $P/P_0$  augmente à cause notamment de la largeur de la bande. Pour les trois échantillons considérés, les écarts sont proportionnels aux charges. Afin de s'assurer que les profils ne sont pas modifiés, la Figure V.-18 présente les spectres de la Figure V.-17 centrés suivant le barycentre des intensités intégrées. Il s'agit des mêmes spectres mais décalés en nombre d'onde sans effet de dilatation afin de comparer la répartition des liaisons hydrogène de part et d'autre d'un même nombre d'onde. A un même  $P/P_0$ , les profils spectraux sont superposables. Nous pouvons toutefois noter une tendance à l'affinement du massif des



**Figure V.-16 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.**



**Figure V.-17 : comparaison des spectres proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na à différentes humidités relatives : 0,00% ; 20% ; 45% ; 65 ; 85%. Région des combinaisons de l'eau normée par la quantité d'eau adsorbée.**



**Figure V.-18 : représentation de la Figure V.-17 après un recalage en nombre d'onde sur le barycentre des bandes.**

combinaisons de l'eau lorsque la charge est plus faible. La distribution des liaisons hydrogène paraît alors moins étendue que pour les charges plus élevées. Ceci provient de la concentration des sites d'adsorption et de l'effet des sites voisins : plus il y a de cations, plus les clusters d'eau des cations vont interagir entre eux, distribuant plus largement la population des liaisons hydrogène. Ceci est d'autant plus visible qu'il y a peu d'eau adsorbé.

#### V.2.2.2. Calcul de la densité de l'eau interfoliaire

Les isothermes d'adsorption d'eau obtenues par gravimétrie donnent des quantités adsorbées en mmol/g d'échantillon déshydraté. Une demi-maille de saponite,  $(Si_{4-x}Al_x)Mg_3O_{10}(OH)_2Na_x$ , présente deux cavités ditrigonales soit une surface de 50,16 Å en calculant l'aire de l'hexagone formé par les atomes de silicium (et aluminium). Cette demi-maille a également une masse molaire de  $(379,3+21,9x)$  g/mol, où x est la charge. La surface spécifique de l'interfoliaire peut alors être calculée :

$$S_I = \frac{1}{379,3 + 21,9x} \frac{50,16}{10^{20}} N_a \text{ en m}^2 \text{ par gramme de saponite déshydratée.}$$

En considérant la saponite de charge 0,5, la surface spécifique basale calculée est d'environ 775 m<sup>2</sup>/g.

La densité de l'eau dans l'espace interfoliaire peut alors être déduite :

$$\rho = \frac{m_{H_2O}}{V_I} \text{ avec } V_I \text{ le volume de l'espace interfoliaire, } V_I = \frac{1}{2} d_I \cdot S_I \text{ avec } d_I \text{ la distance}$$

interfoliaire,  $d_I = d_{001} - 8,20$  Å,  $d_{001}$  étant la distance interlamellaire obtenue par DRX et 8,20 étant l'épaisseur d'un feuillet prise entre les couches des atomes d'oxygène extérieurs ; le facteur 1/2 provient du fait qu'il faut deux faces basales pour constituer un interfeuillet. Il vient alors :

$$\rho = \frac{m_{H_2O}}{d_I \cdot S_I} = n_{H_2O} M_{H_2O} \frac{1}{d_{001} - 8,20} \frac{379,3 + 21,9x}{50,16 \cdot N_a} 2 \cdot 10^{+21}$$

en g/cm<sup>3</sup>, avec les distances en Angströms et la quantité d'eau adsorbée en mmol.

Les résultats de ces calculs de densité de l'eau sont présentés dans le Tableau V.-5. Pour une même charge, la densité s'accroît avec l'humidité relative sauf entre 50 et 70%, zone où elle diminue. Cette gamme de P/P<sub>0</sub> correspond au second gonflement. Ce gonflement s'accompagne d'une adsorption de molécules d'eau supplémentaires mais la quantité est insuffisante pour maintenir la densité de l'eau interfoliaire constante. Pour un même P/P<sub>0</sub>, la tendance à avoir un réseau d'eau plus dense avec une charge plus élevée est respectée.

P/P <sub>0</sub>	0,4		0,5		0,7	
	ρ <sub>eau</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	Molalité de Na <sup>+</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )	ρ <sub>eau</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	Molalité de Na <sup>+</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )	ρ <sub>eau</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	Molalité de Na <sup>+</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )
0,00	0,13	107	0,16	100	0,21	102
0,20	0,63	11	0,61	13	0,72	15
0,50	0,75	8,9	0,80	9,9	0,85	12
0,70	0,73	5,4	0,71	6,6	0,78	7,9
0,95	1,03	3,8	1,20	3,9	1,17	5,3

Tableau V.-5 : densité de l'eau et molalité du sodium dans l'espace interfoliaire en fonction des charges et de P/P<sub>0</sub>.

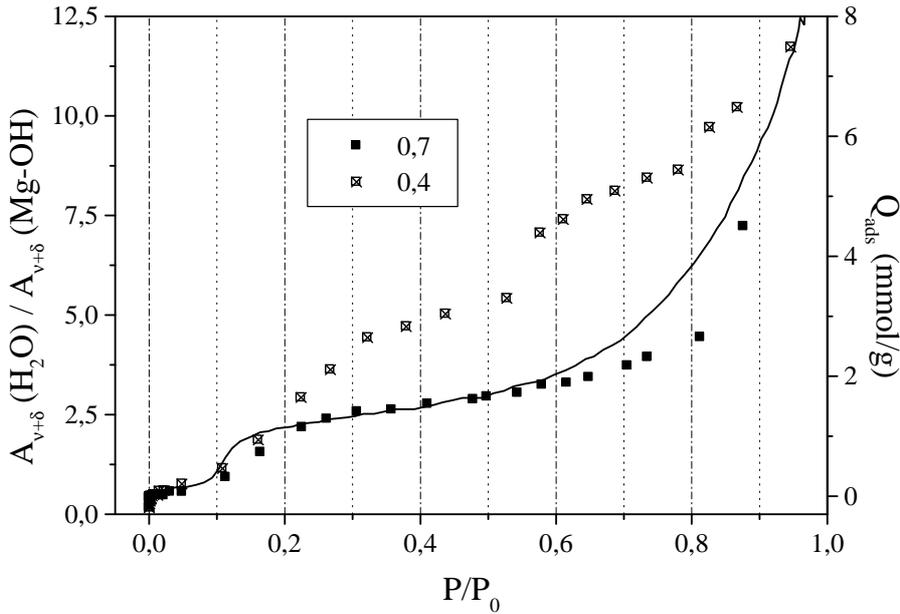


Figure V.-19 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 et 0,7 K. Normation par rapport aux hydroxyles structuraux. Superposition de l'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie de l'échantillon 0,7K.

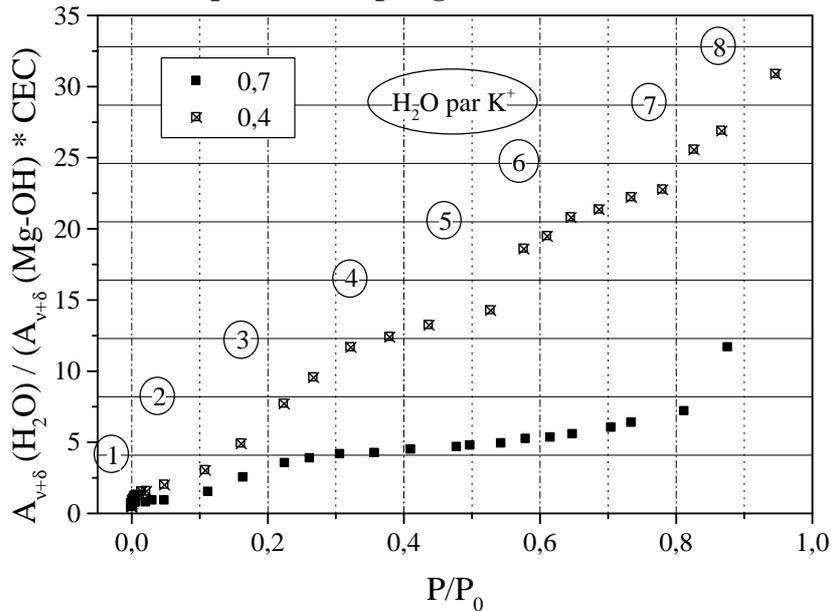


Figure V.-20 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 et 0,7 K. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.

Jusqu'à des valeurs élevées de  $P/P_0$ , la densité de l'eau est inférieure à celle de l'eau liquide,  $1 \text{ g/cm}^3$  à  $25^\circ\text{C}$ . Ceci peut apparaître très surprenant car nous pourrions nous attendre à ce que le confinement concentre les molécules d'eau ... . Le calcul des densités prend en compte les espaces accessibles aux molécules d'eau en considérant chaque atome comme une sphère dure. Or, les interactions électrostatiques notamment peuvent réduire les espaces accessibles aux molécules d'eau. Ceci est observé sur les représentations des simulations GCMC qui laissent apparaître des régions de l'espace interfoliaire vides (Figure IV.-27). En accord avec des études antérieures (Michot *et al.*, 1994), nous pouvons conclure que la surface des feuillets mouille mal. C'est la définition de la distance interfoliaire  $d_l$  qui pose problème. A des humidités supérieures à 90 %, de l'eau peut s'adsorber dans les espaces interparticulaires rendant le calcul de densité incohérent. C'est probablement pourquoi la valeur de densité dépasse  $1 \text{ g/cm}^3$  à un  $P/P_0$  de 0,95.

Le Tableau V.-5 présente également les calculs de la molalité en sodium. La densité de l'eau n'étant pas de  $1 \text{ g/cm}^3$ , il est préférable de comparer des molalités à des concentrations qui contiendraient une dépendance au volume. D'une manière générale, plus la charge est élevée, plus la molalité est grande et, à l'inverse, plus l'humidité relative est élevée, plus la molalité est faible. Ceci était prévisible. L'intérêt de ce calcul de molalité tient plutôt dans les valeurs elles-mêmes ; l'eau interfoliaire est une solution cationique très concentrée, de 4 à 15 moles par kg.

Dans le système eau – saponite, l'eau a une densité inférieure à celle de l'eau liquide pure. Ceci s'oppose à la contraction du volume observée dans les solutions concentrées. La prise en compte d'un volume non réaliste pour l'espace interfoliaire est confirmée ; le volume accessible aux molécules d'eau doit être inférieur à celui considéré dans nos calculs. Une question est toutefois soulevée : est-ce qu'une contraction du volume doit être observée dans le cas d'une solution cationique emprisonnée entre deux plans chargés négativement ?

### V.3. Hydratation des saponites échangées au potassium

#### V.3.1. Les isothermes

Le protocole d'échange des cations compensateurs est présenté en annexes (XI.6.). La Figure V.-19 présente les isothermes d'adsorption d'eau obtenues à partir des spectres proche infrarouge des saponites potassiques 0,4 et 0,7. Contrairement à ce qui avait été observé pour les échantillons sodiques, la quantité d'eau adsorbée par l'échantillon 0,4K est toujours

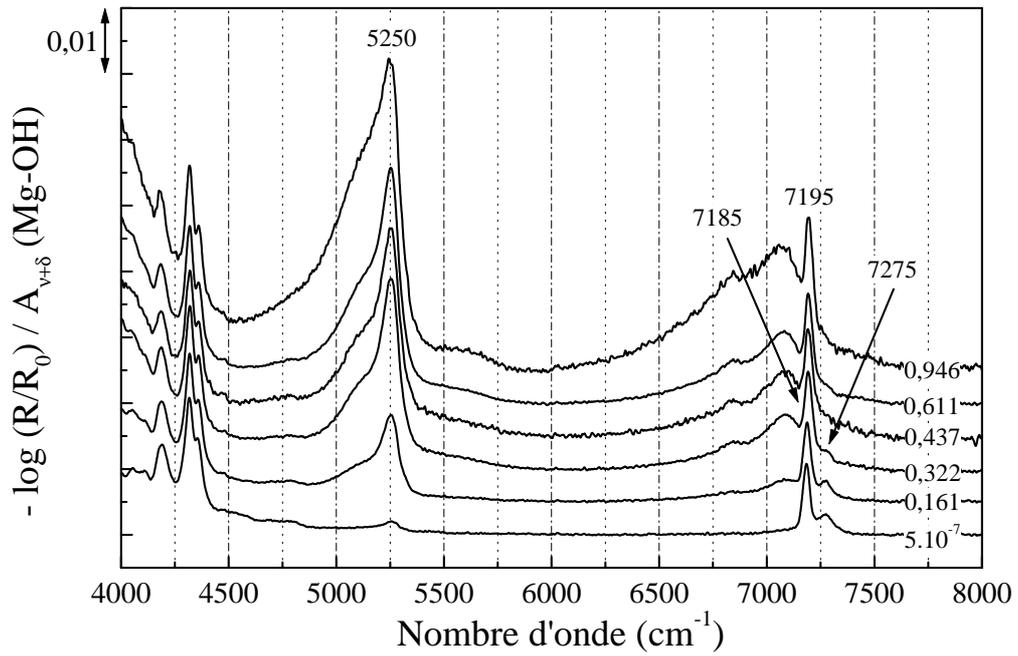


Figure V.-21 : spectres proche infrarouge de la saponite 0,4K sous différentes humidités relatives.

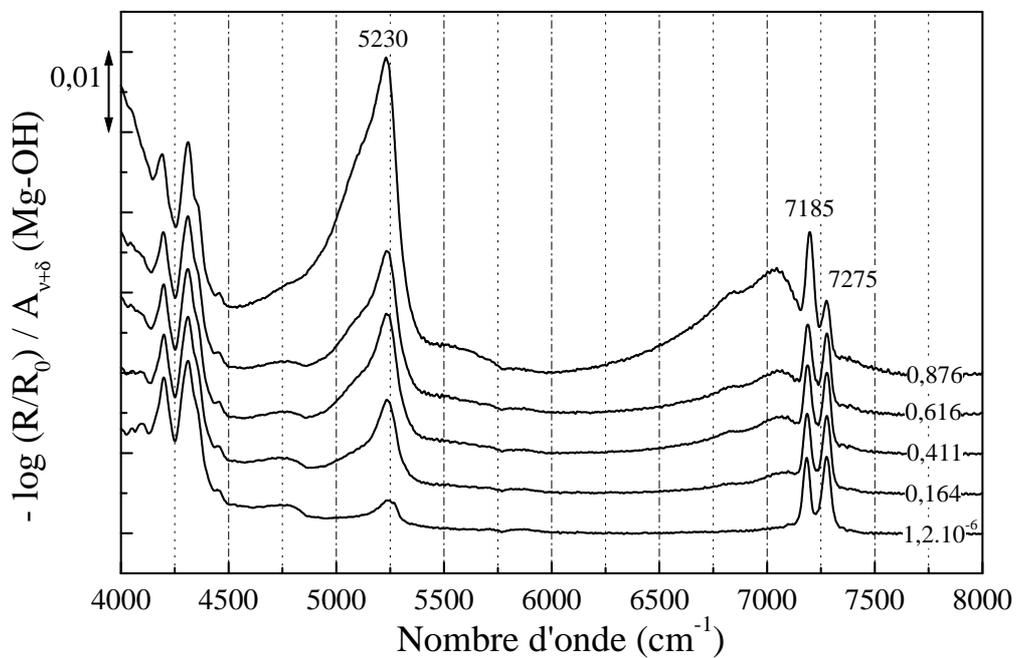


Figure V.-22 : spectres proche infrarouge de la saponite 0,7K sous différentes humidités relatives.

supérieure à celle adsorbée par l'échantillon 0,7K. La normation par rapport au nombre de cations ne fait qu'empirer l'écart (Figure V.-20). Deux hypothèses sont alors émises : le potassium n'est pas le site préférentiel d'adsorption de l'eau et/ou le comportement du potassium comme site d'adsorption est différent entre les deux charges.

L'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie n'a été obtenue que pour la charge 0,7. Elle confirme l'isotherme proche infrarouge jusqu'à  $P/P_0=0,6$ . Les faibles décalages en  $P/P_0$  observés vers 0,15 et après 0,6 sont probablement dus aux conditions de quasi-équilibre non parfaitement respectées en gravimétrie.

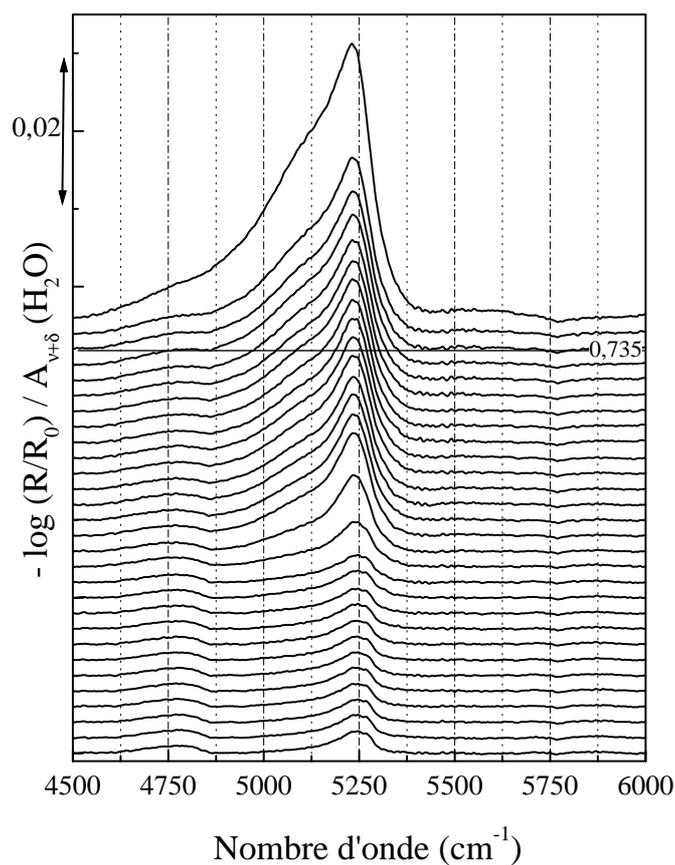
Les isothermes correspondant aux deux charges 0,4 et 0,7 se comportent de manière quasiment identique de  $P/P_0=0,00$  à 0,18. Après 0,18, la quantité adsorbée par la saponite 0,4K est toujours supérieure. De plus, l'isotherme de cette dernière présente une marche assez marquée à  $P/P_0=0,55$  alors que celle de la saponite 0,7 présente presque un plateau. Lorsque  $P/P_0=0,40$ , la quantité d'eau adsorbée correspond à 1 molécule d'eau par potassium pour la charge 0,7 et 3 pour la charge 0,4. A des  $P/P_0$  supérieurs à 0,8, la quantité d'eau augmente fortement pour les deux échantillons. A ces valeurs d'humidité relative correspond l'adsorption intergranulaire.

Y a-t-il une différence d'ordre spectral autre que la quantité d'eau entre les deux échantillons permettant d'expliquer les isothermes ?

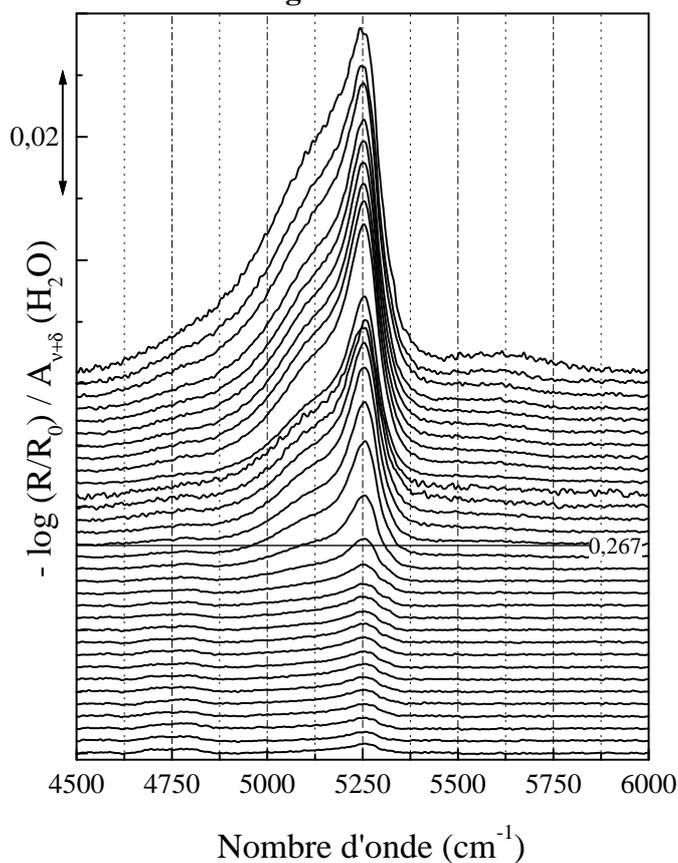
### V.3.2. La sortie retardée du cation

Une différence très marquée entre les deux charges est visible concernant l'évolution des harmoniques des hydroxyles structuraux en fonction de l'humidité relative. Les deux bandes à 7275 et 7185  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux hydroxyles perturbés par un cation potassium et à ceux non perturbés, fusionnent pour la saponite 0,4K pour un  $P/P_0$  supérieur à 0,4 (Figure V.-21) alors qu'elles ne fusionnent pas pour la charge 0,7, même à des humidités relatives élevées (Figure V.-22). Ceci se traduit par le fait que le potassium ne doit pas sortir de la cavité ditrigonale dans le cas de la charge 0,7 alors qu'il est totalement sorti dans le cas de la charge 0,4 à une humidité relative d'environ 40%.

Cette sortie du cation est responsable des différences observées au niveau des quantités d'eau adsorbée. Si le cation ne sort pas, il ne peut pas être entouré totalement de molécules d'eau ; seule sa partie exposée à l'espace interfoliaire peut "s'habiller" de molécules d'eau. De plus, le gonflement doit être très modéré voire absent si le cation ne sort pas de sa cage. Les expériences de DRX sont toutefois indispensables pour le confirmer. Pour l'échantillon de charge 0,4, la sortie du cation est observée à  $P/P_0=0,4$ , correspondant à un peu plus de 3 molécules d'eau par cation. Cette sortie est de ce fait plus tardive que dans le cas



**Figure V.-23 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 K sous différentes humidités relatives : région des combinaisons de l'eau.**



**Figure V.-24 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,4 K sous différentes humidités relatives : région des combinaisons de l'eau.**

d'un cation sodium ( $P/P_0=0,15$ ) ; cependant, elle a lieu au même nombre de molécules d'eau par cation.

Les raisons de ces différences entre cations sont probablement les interactions plus fortes déjà mentionnées en V.1.2.1 entre potassium et cavité qu'entre sodium et cavité.

### V.3.3. Conséquences de la sortie du cation sur l'eau adsorbée

L'étude approfondie de l'état physico-chimique de l'eau adsorbée sera traitée dans le chapitre VIII. Grâce aux spectres proche infrarouge (Figure V.-23 et Figure V.-24), nous pouvons toutefois préciser que des librations sont présentes sur les spectres à partir de 0,267 et 0,735 en  $P/P_0$  pour les charges 0,4 et 0,7 montrant ainsi qu'un réseau de molécules d'eau s'est formé. Rappelons ici que ce que nous entendons par librations est en fait l'ensemble des combinaisons des modes d'élongation, de déformation angulaire et de librations des molécules. Contrairement aux saponites sodiques, les molécules d'eau sont organisées à longue distance avant la sortie du cation. Nous pouvons en conclure que des molécules d'eau s'adsorbent sur d'autres déjà présentes afin de constituer un réseau, sans toutefois que le cation ne soit sorti. Compte tenu de la faible quantité d'eau, la bande de combinaison de l'eau reste relativement structurée même à des  $P/P_0$  de 0,90.

## V.4. Conséquences de la présence des cations sur les données spectrales des hydroxyles

### V.4.1. Effets sur le spectre de l'eau

Comme le montrent des études aux interfaces solide – solution ou solide – vapeur (chapitre II), les molécules d'eau adsorbées sur un cation voient leurs fréquences de vibration modifiées par rapport à la phase vapeur. Les électrons d'une molécule d'eau adsorbée ou complexée sont "pompés" par le cation et les protons sont repoussés par la charge positive du cation ; la fréquence de la déformation angulaire  $\delta$  diminue tandis que celle des élongations  $\nu$  augmente. Sur la combinaison  $\nu+\delta$ , les variations s'opposent et, savoir *a priori* quelle variation domine, reste délicat d'autant plus que les coefficients d'anharmonicité peuvent varier (Burneau, 1973). Contrairement aux études en solution, notre système eau – cations est confiné correspondant à des solutions très concentrées en cations (Tableau V.-5). Une molécule d'eau adsorbée sur un cation peut ainsi interagir avec un ou plusieurs autres cations environnants. Ces cations environnants exercent une force répulsive sur les atomes d'hydrogène de l'eau, faisant ainsi augmenter le nombre d'onde de l'élongation. Le nombre

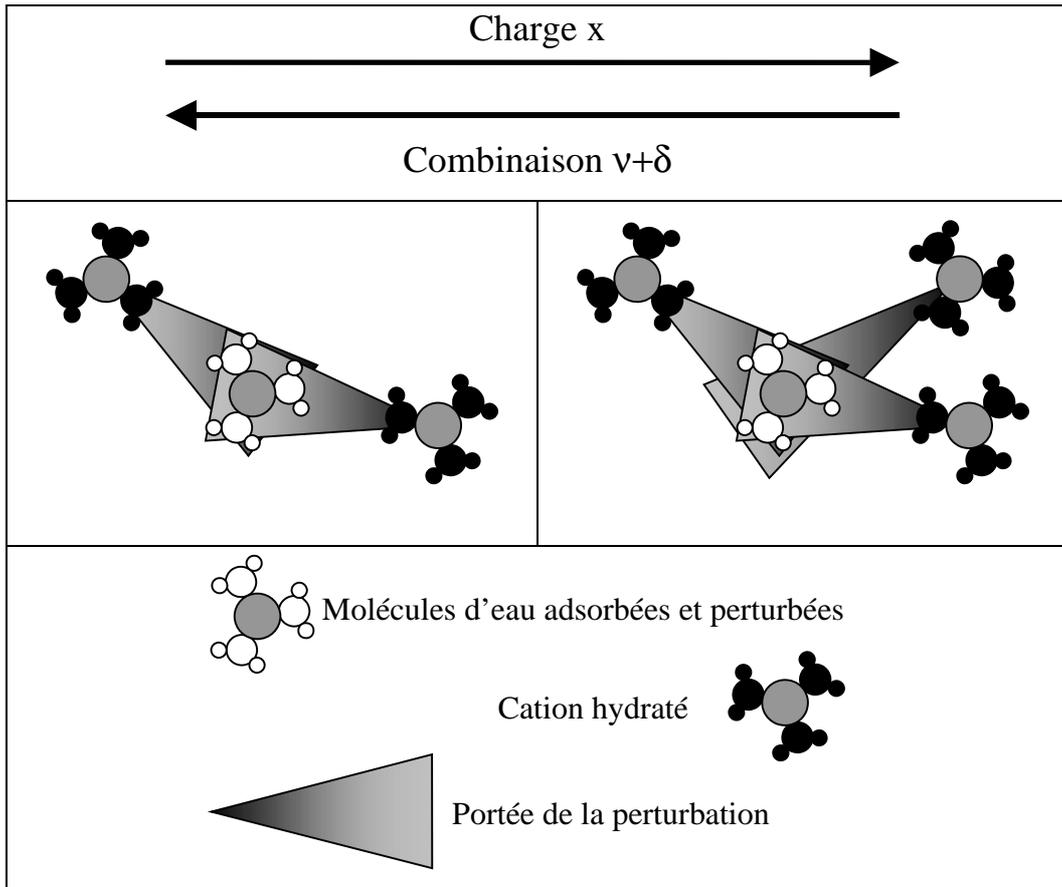


Figure V.-25 : schémas de perturbation de molécules d'eau adsorbées sur un cation par les cations environnants.

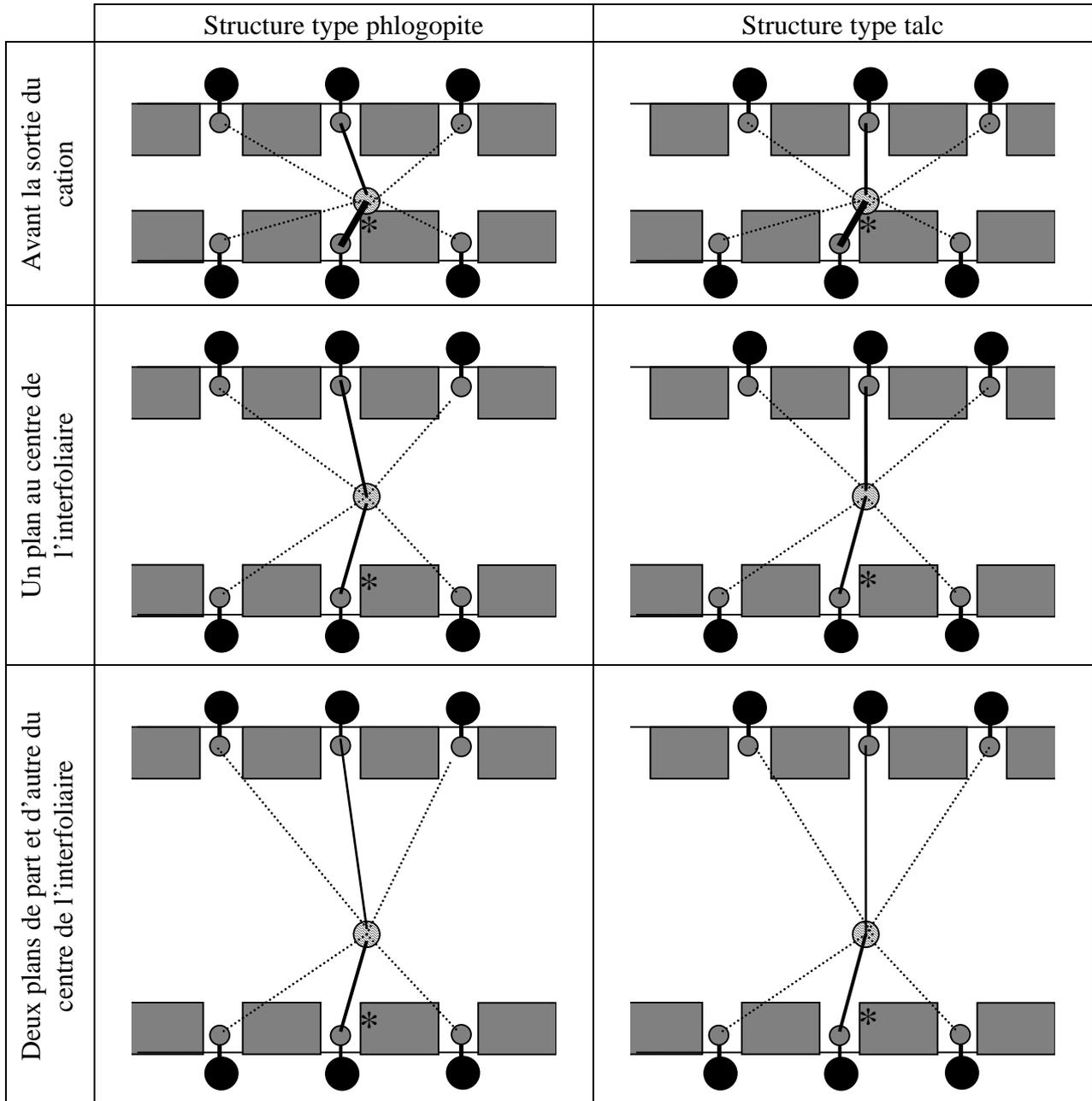
d'onde de la déformation angulaire peut quant à lui diminuer ou augmenter en fonction de l'angle existant entre le dipôle de la molécule d'eau et celui induit par le cation. L'effet induit par ces cations sur les fréquences fondamentales de l'eau peut donc s'opposer à celui induit par le cation considéré comme site d'adsorption. L'effet de ce dernier peut être considéré comme constant d'une charge à l'autre, alors que celui des cations environnants s'accroît lorsque le nombre de ces derniers augmente, c'est à dire lorsque la charge  $x$  augmente. Dans notre étude (Figure V.-3 et Figure V.-17), plus la charge est élevée plus la combinaison  $\nu+\delta$  est observée à bas nombre d'onde. Ces écarts correspondent aux interactions suivantes :  $M^+OH_2 \cdots M^+$  ou  $M^+OH_2 \cdots OH_2$ . Cet effet est schématisé sur la Figure V.-25.

Notons également que l'augmentation de la charge a pour effet de confiner davantage les molécules d'eau en augmentant la densité des sites d'adsorption. Certes les perturbations cations - molécules d'eau s'accroissent, mais les perturbations eau – eau augmentent également. Ceci se traduit au niveau des spectres par un élargissement de la bande de combinaison aux bas nombres d'onde ainsi qu'une bande de librations plus importante.

#### V.4.2. Origine, localisation et effets de dipôle sur le spectre des hydroxyles structuraux

La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium conduit à un excédent de charge négative. S'en suit une compensation par des cations,  $M^+$  s'ils sont monovalents. Le système cation – charge négative constitue un dipôle. La charge négative est immobile car localisée sur le feuillet au niveau de la substitution. A l'opposé, le cation est mobile : le chapitre IV (IV.2.4.3. et IV.2.4.4.) a montré qu'il est localisé très proche de la substitution lorsque l'échantillon est dégazé alors qu'il s'en éloigne entre 0,05 et 0,15 en  $P/P_0$ . Il apparaît donc clairement que l'effet des dipôles  $O_2Al \cdots M^+$  dépend du taux d'hydratation car les molécules d'eau "rendent mobiles" les cations.

Afin de schématiser l'influence de la position du cation sur les interactions  $M^+ \cdots HOMg$ , la Figure V.-26 présente six configurations : 2 structures cristallines limites (talc et phlogopite) à trois positions des cations dans l'espace interfoliaire (avant leur sortie des cavités ditrigonales, en un plan médian de l'interfoliaire et en deux plans de part et d'autre du plan médian de l'interfoliaire). Des segments en trait plein représentent les interactions possibles et ceux en pointillés montrent l'impossibilité d'interaction à cause des couronnes hexagonales de Si-O-Al et Si-O-Si. L'intensité de la perturbation dépendant notamment de la distance hydroxyle – cation, l'épaisseur des segments en trait plein est d'autant plus grande que la distance est petite.



**Figure V.-26 : représentation schématique des interactions cation – hydroxyles en fonction des positions relatives des feuillets et de la distance interlamellaire. L'astérisque représente la lacune de charge. Les segments reliant cation et atomes d'hydrogène représentent les interactions : impossibles en pointillés, possibles en traits pleins avec l'épaisseur du trait figurant l'intensité de perturbation.**

Le passage de la structure type phlogopite à type talc n'affecte réellement les distances OH – M<sup>+</sup> qu'avant la sortie du cation de la cavité. Ce cas a été traité en détail ci-dessus à propos de l'effet de la charge sur les échantillons sodiques (V.1.1.1).

D'une manière générale, si la distance hydroxyle – cation augmente, la liaison OH est "moins dure" ; le nombre d'onde tend alors à diminuer, et inversement si la distance hydroxyle – cation diminue. L'existence de plusieurs distances différentes a pour effet d'élargir les signaux reflétant une distribution de perturbations.

Focalisons-nous maintenant sur l'effet du mouvement du cation sur les spectres lors de l'hydratation (comparaison verticale de la Figure V.-26, colonne de gauche et/ou de droite). Avant la sortie du cation, sur la Figure V.-26, il existe deux distances propices à une perturbation de deux hydroxyles. Les autres hydroxyles situés au fond des cavités sont écartés par la couronne d'atomes d'oxygène et de silicium ; ils ne "voient" pas le cation et ne sont pas perturbés. Deux bandes correspondant aux hydroxyles sont donc visibles sur les spectres.

Lors de la sortie du cation au milieu de l'espace interfoliaire, le cation devient visible par d'autres hydroxyles. Ces derniers qui n'étaient pas perturbés le sont alors, tandis que ceux qui étaient déjà perturbés le restent mais moins fortement à cause de l'augmentation de la distance OH – M<sup>+</sup>. Du point de vue des spectres, les deux bandes précédentes fusionnent en une seule relativement fine car les distances sont relativement homogènes.

De manière certaine, pour les échantillons sodiques, lorsque l'humidité relative s'élève au delà de 60 %, un deuxième gonflement est observé. A ces humidités relatives, les cations sont répartis de part et d'autre du plan central de l'interfoliaire, restant attirés par la charge négative localisée sur le feuillet (IV.2.4.6.). Lors de cette variation relativement faible de position du cation, ce dernier perturbe moins les hydroxyles du feuillet opposé à la lacune de charge, tout en perturbant toujours autant ceux de son feuillet d'origine. En considérant tous les cations de l'espace interfoliaire qui moyennent les perturbations, l'intensité de perturbation des hydroxyles diminuent conformément au glissement vers les bas nombres d'onde de la bande de l'harmonique des hydroxyles structuraux observé au chapitre IV (IV.2.4.6.). Ce glissement s'accompagne également d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande traduisant une distribution plus large des perturbations Na<sup>+</sup>...HOMg. Cette variation du profil est difficilement quantifiable compte tenu de l'importante largeur des bandes des harmoniques de l'eau qui interfèrent aux fortes humidités relatives.

En conclusion, l'aspect quantitatif du proche infrarouge nous permet d'atteindre le taux de substitution par la mesure du nombre des hydroxyles perturbés et non perturbés par un cation.

L'analyse de plusieurs échantillons nous permet de confirmer que les cations influencent fortement les propriétés d'hydratation dans le régime de gonflement cristallin tant par leur densité que par leur nature ; pour les saponites sodiques, la quantité d'eau adsorbée par cation est quasiment constante jusqu'au second gonflement ( $P/P_0$  autour de 0,55). Au-delà, l'encombrement de l'espace interfoliaire contraint davantage les molécules d'eau lorsque la densité des cations (ou charge) augmente : ceci se traduit par la diminution du nombre moyen de molécules d'eau par cation et par un engagement plus fort en terme de liaison hydrogène de ces dernières à mesure que la charge augmente.

Les propriétés d'hydratation des échantillons de charge 0,4 s'expliquent essentiellement par les différences d'énergie de solvation entre sodium et potassium ; nous montrons que le potassium a davantage d'affinité pour les feuillets que pour l'eau, entraînant une sortie de sa cavité ditrigonale plus tardive que dans le cas du sodium. Il en découle une quantité d'eau adsorbée plus faible pour la saponite échangée au potassium pour tout  $P/P_0$  par rapport à l'échantillon sodique.

Ces interprétations ne s'appliquent pas aux échantillons de charge 0,7 ; dans le cas de la saponite échangée au potassium, l'affinité de ce dernier pour sa cavité ditrigonale associée ainsi que le taux de substitution élevée (charge exacte 0,66, soit deux cavités substituées sur trois) entraînent une très forte stabilisation du cation dans sa cavité. Ce dernier ne sortant pas, il ne s'hydrate que très faiblement. De plus, il est probable qu'à cette charge les feuillets adoptent un empilement de type phlogopite (équivalente à une charge de 1) où les cavités sont face à face ; la structure est alors stabilisée par le potassium qui peut interagir non seulement avec la charge négative de la substitution mais également avec les deux couronnes hexagonales d'atomes d'oxygène. Cette hypothèse doit être confirmée par des expériences de diffraction.

Nous montrons enfin que le glissement des bandes de combinaison de l'eau vers les bas nombres d'onde lorsque la charge augmente est dû à des interactions de type dipôle – dipôle entre molécules d'eau et avec le dipôle cation – substitution. L'absence de glissement des bandes relatives aux hydroxyles structuraux suggère l'absence de changement notable de la diélectricité du milieu à mesure que la charge varie.

**Etude de la bentonite MX-80**

<b>VI.1. MINÉRALOGIE ET CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES .....</b>	<b>125</b>
VI.1.1. ARGILE MÉTHODOLOGIQUE DE L'APPROCHE ANDRA .....	125
VI.1.2. MINÉRALOGIE.....	127
VI.1.3. SÉPARATION DE LA FRACTION ARGILEUSE .....	129
VI.1.4. DESCRIPTION SUCCINCTE DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION D'EAU PAR GRAVIMÉTRIE.....	129
<b>VI.2. ANALYSE PROCHE INFRAROUGE DE LA FRACTION ARGILEUSE.....</b>	<b>131</b>
VI.2.1. ACQUISITION DES SPECTRES ET DE L'ISOTHERME.....	131
VI.2.2. ATTRIBUTION SPECTRALE DU MATÉRIAU DÉGAZÉ.....	131
VI.2.3. ÉTUDE DE L'HYDRATATION .....	133
VI.2.4. DESCRIPTION DE L'HYSTÉRÈSE .....	139
<b>VI.3. ANALYSE PROCHE INFRAROUGE DE L'ARGILE BRUTE.....</b>	<b>139</b>
VI.3.1. ACQUISITION DES SPECTRES ET DE L'ISOTHERME.....	139
VI.3.2. INFLUENCE DES PHASES ACCESSOIRES SUR L'HYDRATATION .....	141
VI.3.2.1. <i>Effet sur la composition chimique de l'espace interfoliaire</i> .....	141
VI.3.2.2. <i>Effet des phases accessoires</i> .....	145
VI.3.3. DESCRIPTION DE L'HYSTÉRÈSE .....	145

## VI. Etude de la bentonite MX-80

Après avoir maîtrisé les interactions eau – saponites en fonction du taux d'hydratation et de paramètres de synthèse des échantillons (charge et nature du cation), nous abordons ici un échantillon de bentonite naturelle MX-80. De part la nature de l'échantillon, l'analyse est moins poussée que dans le cas des saponites, le système étant beaucoup plus complexe et non maîtrisé. De plus, dans ce chapitre, seuls les résultats issus de la spectroscopie proche infrarouge sont présentés concernant l'étude vibrationnelle. Les essais menés en spectroscopie de diffusion Raman se sont révélés inexploitable compte tenu des signaux de fluorescence parasites induits par les phases accessoires et la présence de fer dans la structure des feuillets.

Nous présentons dans un premier temps la minéralogie et quelques caractéristiques de cet échantillon d'origine naturelle. Puis, dans le but de limiter la complexité du système, nous étudions d'abord la fraction argileuse constituée de montmorillonite. Vient ensuite l'analyse de l'argile brute qui nous permet de donner l'influence des phases accessoires sur l'hydratation.

### VI.1. Minéralogie et caractéristiques principales

Les informations suivantes sont issues du rapport « Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80 » rédigé pour l'Andra par le LEM et le CREGU en juillet 2001 (Andra C RP 0LEM 01-001).

#### VI.1.1. Argile méthodologique de l'approche Andra

Afin de conduire les études de stabilité des barrières ouvragées argileuses en condition de stockage des déchets radioactifs, l'Andra a souhaité se doter d'une argile de référence méthodologique comme matériau support commun. Ainsi, des critères cristallographiques et physico-chimiques ont été définis et 10 échantillons d'origines diverses ont été étudiés par le Groupement de Laboratoires "Argile" de l'Andra afin de déterminer une argile méthodologique.

Parmi les critères de sélection, l'argile de référence doit être un phyllosilicate 2:1 possédant des propriétés de gonflement donc des défauts de charge structuraux neutralisés par des cations compensateurs accessibles et hydratables. D'après le rapport Andra C RP 0LEM 01-001, le déficit de charge doit être faible de manière à permettre l'ouverture des feuillets lors de l'hydratation et la localisation du déficit est préférable en site octaédrique car le cation est alors plus délocalisé conférant de bonnes propriétés d'hydratation. De plus, les argiles

	% massique à T et P ambiantes	% massique à 105°C, sans eau moléculaire
Montmorillonite : formule, voir ci-dessus	70,6 ± 2,7	79,2 ± 3,0
Phlogopite : (Si <sub>3</sub> Al)(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K	2,7 ± 2,7	3,0 ± 3,0
Pyrite : FeS <sub>2</sub>	0,5	0,6
Calcite : CaCO <sub>3</sub>	0,7 ± 0,5	0,8 ± 0,6
Ankérite : (Fe,Ca)CO <sub>3</sub>	1,0 ± 0,3	1,1 ± 0,4
Anatase : TiO <sub>2</sub> )	0,1	0,1
Plagioclases : (Na,Ca)(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8,2 ± 2,7	9,2 ± 3,0
Feldspath K : Si <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub> K	1,8 ± 1,8	2,0 ± 2,0
Phosphate : (Na,K,Ca)PO <sub>4</sub>	0,6	0,6
Quartz + cristobalite : SiO <sub>2</sub>	2,5 ± 2,5	2,8 ± 2,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 ± 0,3	0,5 ± 0,4
H <sub>2</sub> O moléculaire	10,8	---
C organique	0,1	0,1
Total	100	100

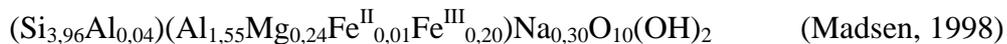
**Tableau VI-1 : composition de la bentonite MX-80 d'après le rapport Andra C RP 0LEM 01-001.**

dioctaédriques sont plus abondantes naturellement que les argiles trioctaédriques. Ces premiers critères ont conduit au choix d'une montmorillonite. Les formules structurales des montmorillonites sont très variables. A l'état naturel, les montmorillonites sont toujours accompagnées de minéraux accessoires ; l'ensemble montmorillonite et minéraux accessoires forme la bentonite. De nouveaux critères permettent de restreindre le choix de l'argile : peu ou pas d'interstratifiés pour limiter les difficultés de l'analyse, peu de fer structural pour éviter les interférences rédox, absence de potassium comme cations compensateurs pour éviter la transformation en illite. Concernant les minéraux accessoires, d'autres contraintes s'ajoutent : présence du tampon pH carbonate, faible teneur en sulfates, sulfures et phosphates généralement instables, limitation de la quantité de silice (quartz, cristobalite, ...) pour éviter les interférences analytiques, limitation des oxy-hydroxydes de fer pour des raisons de rédox.

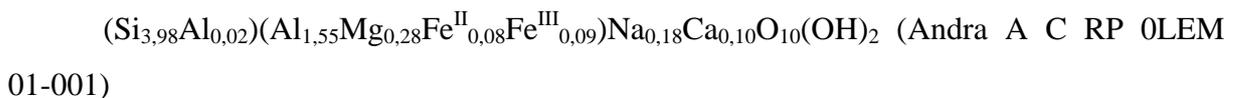
Parmi les dix échantillons envisagés, trois répondent aux critères énoncés précédemment : deux bentonites du Wyoming (Wyoming I et MX-80) et la bentonite de Milos. Les bentonites du Wyoming présentent comme avantage non négligeable de faire et d'avoir fait l'objet de nombreuses études dans la littérature (près de 500 références bibliographiques avec comme mots clés bentonite et Wyoming). En raison des quantités disponibles, la MX-80 commercialisée sous le nom de BF100 par la société CETCO (France) a été retenue comme référence méthodologique après avoir été sélectionnée parmi les 10 bentonites de référence ou à usage industriel.

### VI.1.2. Minéralogie

La formule stœchiométrique de l'argile purifiée et échangée au sodium obtenue par Madsen est la suivante :



Après l'étude menée par le GL "Argile", la formule stœchiométrique est affinée. La spectroscopie Mossbauer de ces échantillons réalisée par M. Abdelmoula (LCPME) a permis de calibrer le pourcentage de fer tétraédrique en établissant la répartition en degrés d'oxydation II et III (Guillaume *et al.*, 2004). L'étude a porté sur la montmorillonite non échangée. La formule est la suivante :



La teneur en smectite de la bentonite est de l'ordre de 80%. Le Tableau VI.-1 présente le récapitulatif de la composition minéralogique.

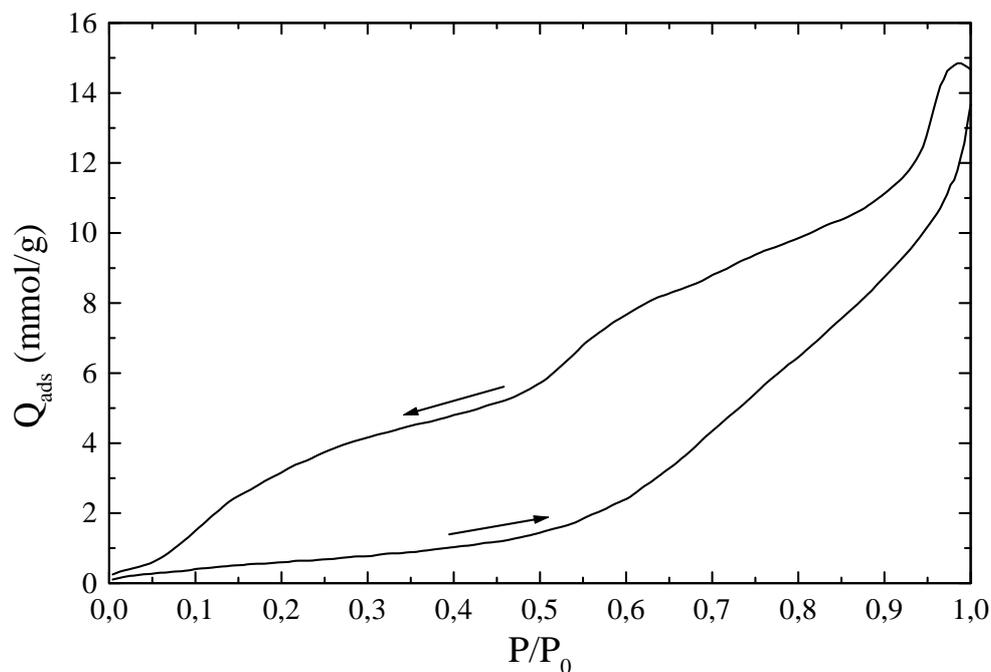


Figure VI-1 : isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie de la bentonite MX-80.

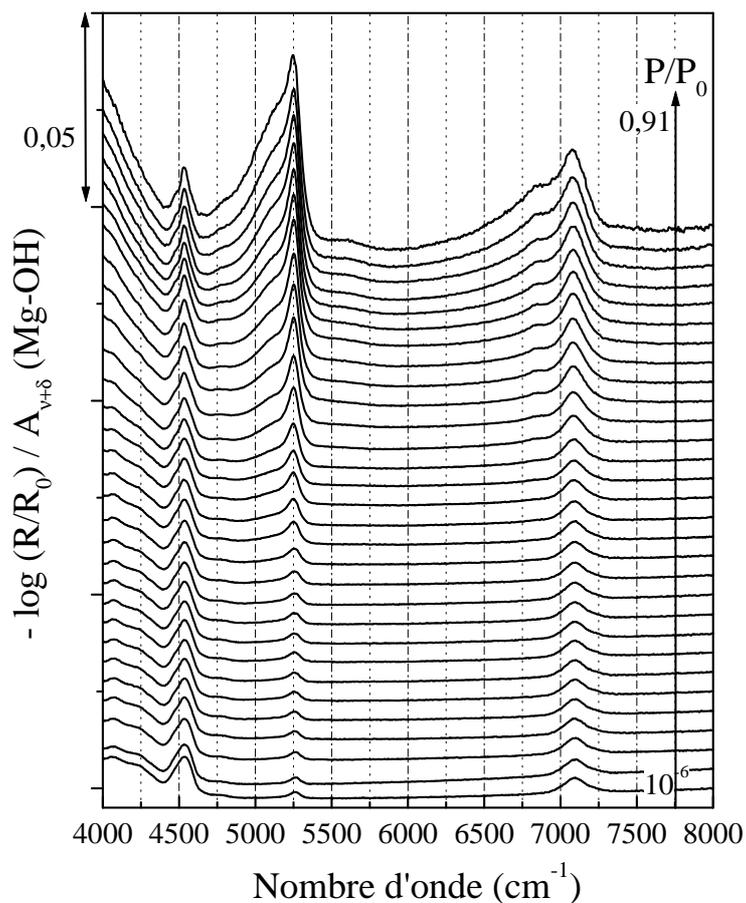


Figure VI-2 : spectres proche infrarouge normés de la fraction fine de la bentonite MX-80 sous différentes humidités en adsorption. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ .

### VI.1.3. Séparation de la fraction argileuse

Par convention, la fraction argileuse, appelée également fraction fine, est la fraction inférieure à 2 $\mu$ m. Sa séparation repose sur la loi de Stokes donnant le temps de sédimentation en fonction de la profondeur de descente des particules et de leur diamètre :

$$t = \frac{190x}{d^2} \text{ avec } t \text{ en min, } x \text{ en cm et } d \text{ en } \mu\text{m.}$$

Expérimentalement, pour diminuer le temps nécessaire à cette extraction et pour améliorer l'extraction, la séparation est opérée par sédimentation et centrifugation.

Une suspension argileuse est réalisée par ajout progressif de bentonite dans un vortex d'eau mQ à raison de 40 g/L. L'homogénéisation dure au moins 12 heures. Cette suspension est placée dans des tubes à centrifuger à large col (pots à centrifuger de 250 mL). La centrifugation s'opère pendant 15 minutes à 9500 tr/min, représentant dans nos conditions 14000 g, avec g l'attraction de la pesanteur. Seule la petite quantité de gel translucide à l'interface eau-argile est prélevée. Ce gel contenant très majoritairement la fraction argileuse est placé dans une étuve ventilée à 50°C pour séchage. Après quelques jours, la fraction fine sèche est broyée par un broyeur mécanique à billes d'agate. L'échantillon ainsi obtenu est placé dans des piluliers en verre à l'étuve à 50°C en vue d'un meilleur séchage avant le stockage.

### VI.1.4. Description succincte de l'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie

La forme générale de l'isotherme d'adsorption d'eau présentée Figure VI-1 est beaucoup plus proche de celle obtenue sur une montmorillonite Na (Bérend, 1991) que sur une montmorillonite Ca (Bihannic, 1998 ; Bérend, 1991) malgré la présence des deux cations dans l'espace interfoliaire.

La première partie de l'isotherme, de 0 à 0,05 en P/P<sub>0</sub>, est attribuée à l'adsorption d'eau sur les surfaces externes de la montmorillonite (Bérend, 1991 ; Bihannic, 1998). En considérant un encombrement de la molécule d'eau de 0,148 nm<sup>2</sup> (Hagymassy *et al.*, 1969), la surface spécifique mesurée à l'eau par la méthode BET est 30 m<sup>2</sup>/g (Brunauer *et al.*, 1938) ; cette même valeur est déduite des isothermes d'adsorption d'azote.

La partie de l'isotherme de 0,4 à 0,98 en P/P<sub>0</sub> est attribuée à la fois à l'eau des espaces interfoliaires de la montmorillonite et à l'eau de condensation capillaire dans les porosités intergranulaires (Bérend, 1991 ; Bihannic, 1998).

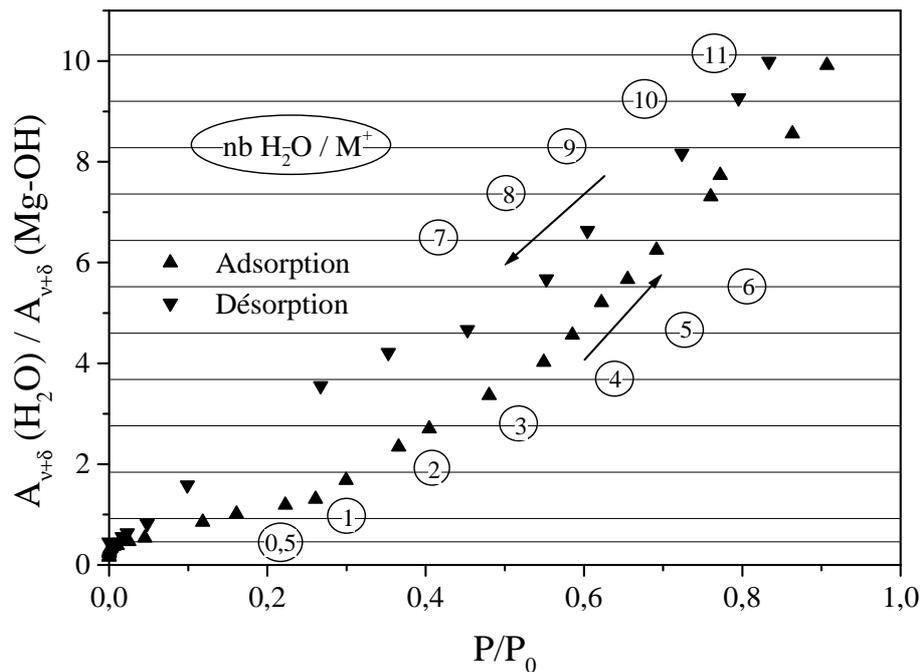


Figure VI-3 : isotherme d'adsorption-désorption proche infrarouge normée de la fraction fine de la MX-80. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Proposition d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation  $\text{M}^+$ , en considérant l'échantillon échangé avec  $\text{M}^+$ .

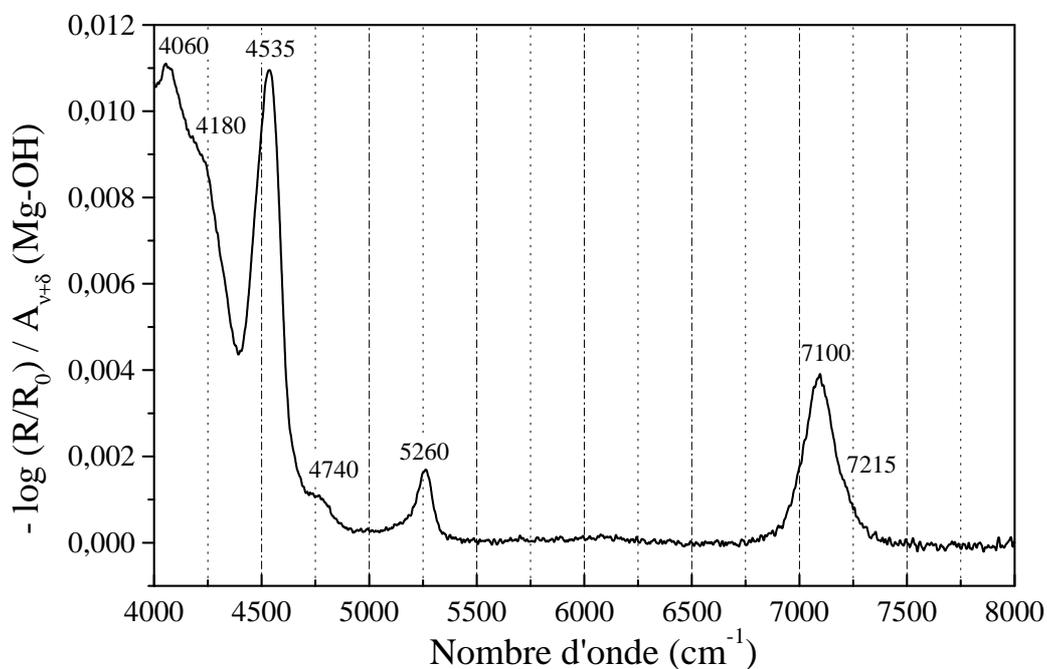


Figure VI-4 : spectre proche infrarouge normé de la fraction fine de la MX-80 dégazée à  $\text{P}/\text{P}_0=10^{-6}$ . Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ .

## VI.2. Analyse proche infrarouge de la fraction argileuse

En vue d'analyser la bentonite naturelle, dans une démarche du plus simple au plus complexe, nous avons choisi de débiter l'étude par la fraction argileuse extraite de la bentonite selon le protocole décrit en VI.1.2.

### VI.2.1. Acquisition des spectres et de l'isotherme

Les spectres proche infrarouge de la fraction argileuse sont présentés Figure VI.-2. La normation a été effectuée sur l'intensité intégrée d'une bande de combinaison des hydroxyles de structure, autour de  $4500\text{ cm}^{-1}$ , décrite en VI.2.2.

La région des combinaisons de l'eau, autour de  $5250\text{ cm}^{-1}$ , présente bien évidemment des variations lors de l'hydratation. Nous pouvons déjà remarquer que le massif reste relativement bien résolu même aux humidités relatives élevées.

La région des harmoniques des hydroxyles ne présente à première vue qu'une évolution due à l'eau. Contrairement aux saponites, le massif des hydroxyles structuraux n'est pas bien résolu.

La Figure VI.-3 présente l'isotherme d'adsorption et de désorption construite à partir des spectres proche infrarouge. L'évolution de la quantité d'eau adsorbée est régulière et, contrairement aux saponites sodiques, la branche d'adsorption ne présente pas de rupture brutale de pente. Grâce à la correspondance entre les échelles d'intensité intégrée proche infrarouge normée et quelques points en gravimétrie statique, il nous est possible de proposer, Figure VI.-3, une échelle en nombre de molécules d'eau par équivalent cation monovalent  $M^+$ .

### VI.2.2. Attribution spectrale du matériau dégazé

Le spectre de l'échantillon de fraction fine dégazé est présenté Figure VI.-4. Dans la région des harmoniques, une bande assez large,  $160\text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur, est pointée à  $7100\text{ cm}^{-1}$  avec une épaulement à environ  $7215\text{ cm}^{-1}$ . Dans cette gamme spectrale, nous nous attendons à observer des signaux provenant des hydroxyles de l'eau et du matériau. Malgré les conditions de déshydratation, de l'eau résiduelle est toujours présente, pour preuve la bande de combinaison de l'eau à  $5260\text{ cm}^{-1}$ . Si nous nous référons à l'étude de la saponite 0,4 Na, avec une bande de combinaison de l'eau à  $5260\text{ cm}^{-1}$ , les harmoniques de l'eau sortent à  $7075$  et  $6845\text{ cm}^{-1}$  (Tableau V.-1). Du point de vue des intensités intégrées, les harmoniques représentent environ la moitié des combinaisons sur les saponites. Ainsi, la bande à  $7100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée principalement aux hydroxyles structuraux sans exclure toutefois la contribution

page intentionnellement blanche

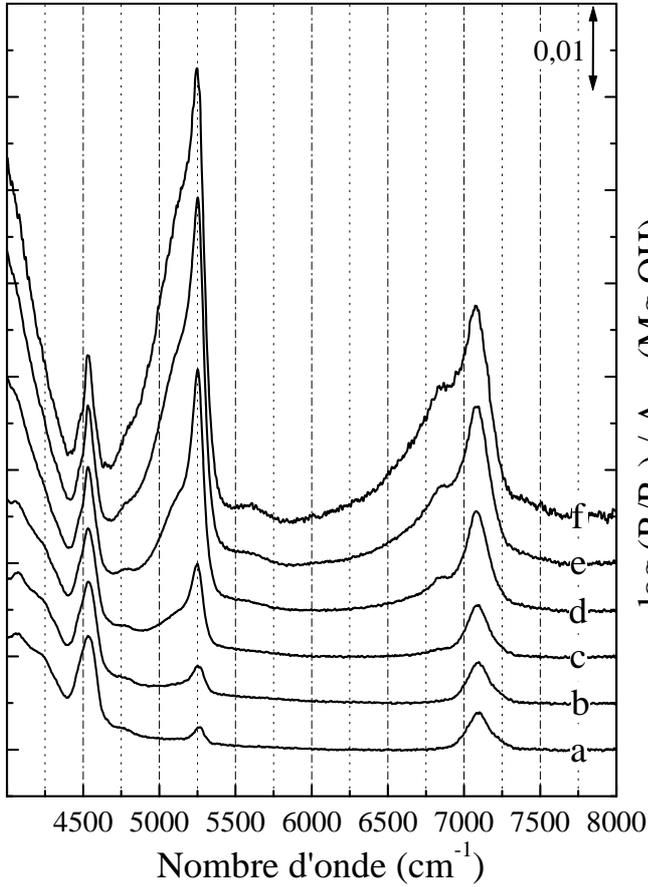
de l'eau à plus bas nombre d'onde. De plus, à partir du nombre d'onde de la bande fondamentale obtenu en moyen infrarouge à  $3630\text{ cm}^{-1}$  (Pelletier, 1999), le coefficient d'anharmonicité est de  $80\text{ cm}^{-1}$  ce qui est tout à fait raisonnable pour un hydroxyle (Carteret, 1999 ; Burneau and Carteret, 2000). Sur cet échantillon, la bande des hydroxyles structuraux se situe environ  $100\text{ cm}^{-1}$  plus bas que sur les saponites. Les montmorillonites sont des argiles di-octaédriques où l'aluminium est substitué par du magnésium. A la différence des saponites, la localisation de la substitution est octaédrique et seuls deux sites octaédriques sur trois sont occupés (VI.1.2) ; la combinaison de ces facteurs, localisation de charge et lacune d'atome en site octaédrique provoque le basculement de la liaison OH dans le plan du feuillet ; l'hydrogène ne pointe plus alors vers l'espace interfoliaire et est directement perturbé par le déficit de charge dans une liaison hydrogène, certes de faible intensité, mais suffisante pour faire descendre le nombre d'onde de  $100\text{ cm}^{-1}$ . La largeur de la bande,  $160\text{ cm}^{-1}$ , traduit l'existence de différentes populations d'hydroxyles. Nous pouvons déjà citer ceux à proximité de substitutions et les autres dans un environnement moins chargé mais également d'autres paramètres tels que la présence de plusieurs montmorillonites de charges légèrement différentes, la présence de divers cations interfoliaires et la nature de la substitution. L'épaule à  $7215\text{ cm}^{-1}$  traduit l'influence sur les hydroxyles de la nature des atomes en sites octaédriques : Mg, Al et Fe (Farmer, 1974 ; Sposito *et al.*, 1983a).

Dans la région des combinaisons de l'eau, une bande symétrique est pointée à  $5260\text{ cm}^{-1}$ . En se référant à l'étude des saponites, ce nombre d'onde correspond aux échantillons sodique et potassique de charge 0,4 (charge CEC mesurée à 0,38). Ceci est proche de celle de cette montmorillonite mesurée à 0,35 (Andra A C RP 0LEM 01-001).

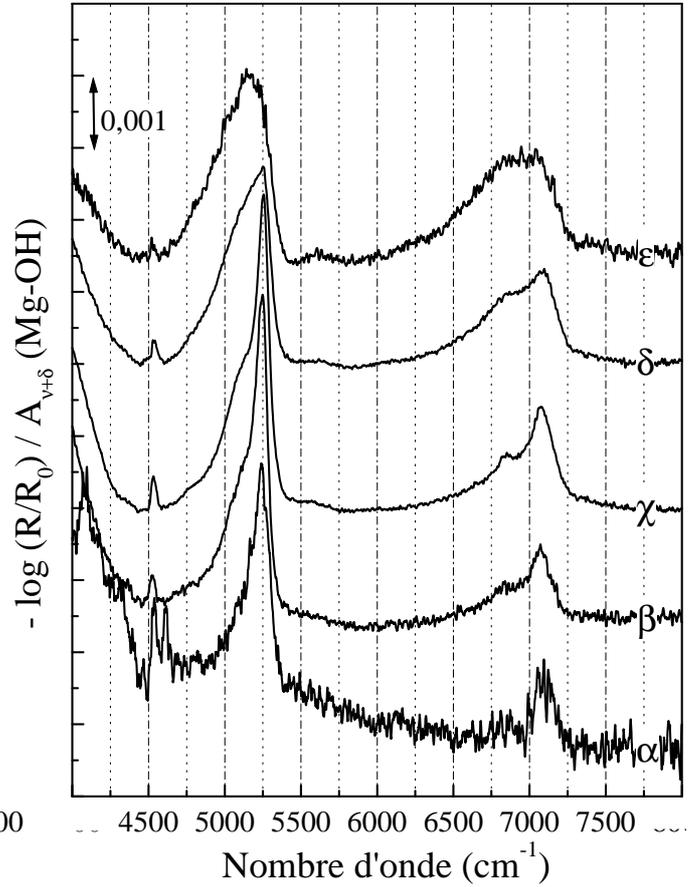
Dans la région des combinaisons des hydroxyles structuraux, une bande relativement fine ( $140\text{ cm}^{-1}$ ) et intense est pointée à  $4535\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière nous sert à normer les spectres et les isothermes d'adsorption d'eau, par intégration de  $4400$  à  $4650\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande à  $4535\text{ cm}^{-1}$  correspond à la combinaison de l'élongation à  $3630\text{ cm}^{-1}$  et de la déformation à  $889\text{ cm}^{-1}$  (Farmer and Russell, 1964 ; Farmer, 1974 ; Sposito *et al.*, 1983a ; Pelletier 1999) avec un coefficient d'anharmonicité tout à fait raisonnable de  $16\text{ cm}^{-1}$  (Carteret, 1999 ; Burneau and Carteret, 2000).

### VI.2.3. Etude de l'hydratation

D'après les isothermes d'adsorption d'eau obtenues par proche infrarouge (Figure VI.-3) et par analogie avec l'étude sur les saponites sodiques, 5 zones seront analysées par la suite. Le terme de zone est choisi car il ne s'agit pas d'étape d'hydratation comme sur les saponites ; ces zones sont plus ou moins arbitrairement déterminées car l'isotherme ne



**Figure VI.-5 : spectres proche infrarouge normés de la fraction fine de la MX-80 sous différents  $P/P_0$  : a :  $2.10^{-6}$  ; b : 0,006 ; c : 0,261 ; d : 0,549 ; e : 0,760 ; f : 0,907. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $cm^{-1}$ .**



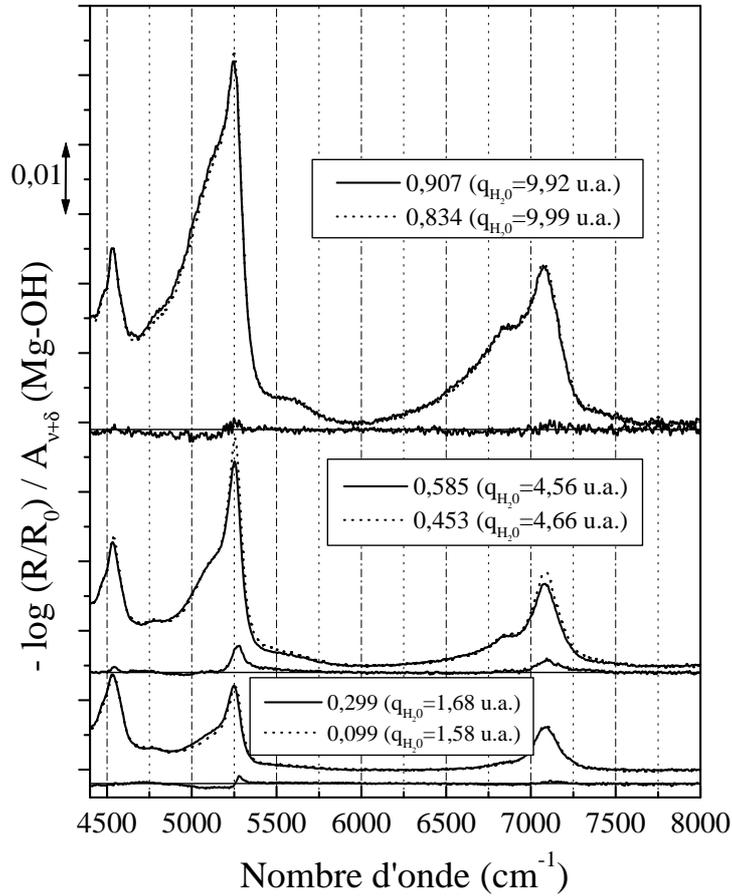
**Figure VI.-6 : spectres différence normés des spectres proche infrarouge de la Figure VI.-5.  $\alpha$  est la différence entre b et a. Normation des spectres par rapport à la quantité d'eau.**

présente pas de marche marquée. Les  $P/P_0$  annoncés par la suite ne sont donc pas à prendre comme valeurs limites, chaque zone interférant avec la précédente et la suivante. Ceci s'explique notamment par la nature même de la montmorillonite de la fraction fine. Le caractère non homoionique, la présence de particules de plusieurs charges et la variabilité de la nature des substitutions confèrent à cet échantillon une évolution de l'isotherme beaucoup moins marquée que pour les saponites synthétiques.

L'état initial d'hydratation révèle la présence de 0,1 molécule d'eau par cation  $M^+$ . Comparativement aux saponites, cette quantité est faible. Ceci peut être dû à la localisation du cation ; ce dernier peut, en effet, pénétrer plus profondément dans la cavité ditrigonale pour deux raisons : la substitution (charge négative) est octaédrique et l'hydroxyle de fond de cage ne pointe pas vers l'espace interfoliaire. Si le cation est plus au fond de la cavité dans le cas de la montmorillonite, il est moins accessible aux molécules d'eau. Ceci est d'autant plus vrai pour le calcium qui, petit et très chargé, est moins repoussé. Le spectre a de la Figure VI.-5 montre une bande unique et relativement symétrique pour l'eau aussi bien dans la région des combinaisons ( $5265\text{ cm}^{-1}$ ) que des harmoniques ( $7095\text{ cm}^{-1}$ ). Le profil spectral montre que les molécules d'eau possèdent des hydroxyles équivalents. Comparativement aux saponites, les nombres d'onde correspondent à des molécules d'eau adsorbées sur des cations.

Une première zone d'hydratation est observée entre 0 et 0,006 en  $P/P_0$ . Elle est caractérisée par un fort accroissement de la quantité d'eau adsorbée compte tenu de la faible variation en humidité, +0,5 molécule d'eau par  $M^+$ . Le spectre b (Figure VI.-5) semble similaire au spectre a. Cependant, la différence  $\alpha$  (Figure VI.-6) révèle des composantes de combinaison de l'eau à  $5240\text{ cm}^{-1}$  symétrique et une faible  $5090\text{ cm}^{-1}$ , puis deux bandes dans la région des harmoniques à  $7100\text{ cm}^{-1}$  et autour de  $6830\text{ cm}^{-1}$ . L'essentiel des molécules d'eau adsorbées dans cette zone présentent des hydroxyles équivalents libres de liaison hydrogène ( $C_{2v}$ ). Au regard des expérimentations antérieures, dans ces gammes de  $P/P_0$ , l'adsorption est plutôt attendue sur les faces externes des particules (VI.1.4), d'autant plus que la distance interlamellaire est constante à  $9,7\text{ \AA}$  (Bérend, 1991).

Dans la zone d'adsorption suivante, entre 0,006 et 0,26 en  $P/P_0$ , environ une molécule d'eau supplémentaire est adsorbée. Le spectre c (Figure VI.-5) est caractéristique de molécules d'eau avec un OH perturbé et l'autre plus libre. Le spectre de différence  $\beta$  (Figure VI.-6) pointe la bande de combinaison à  $5250\text{ cm}^{-1}$  avec une épaulement à  $5120\text{ cm}^{-1}$  et trois bandes de combinaison à  $6870$ ,  $7080$  et  $7160\text{ cm}^{-1}$ . La structure du massif des harmoniques traduit probablement l'adsorption de l'eau sur les deux types de cation  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ . La molécule d'eau adsorbée dans ce domaine de  $P/P_0$  est localisée sur les cations internes (IV.2.4.3 et IV.2.4.4.) en accord avec le commencement du gonflement,  $10,2\text{ \AA}$  à  $P/P_0=0,25$



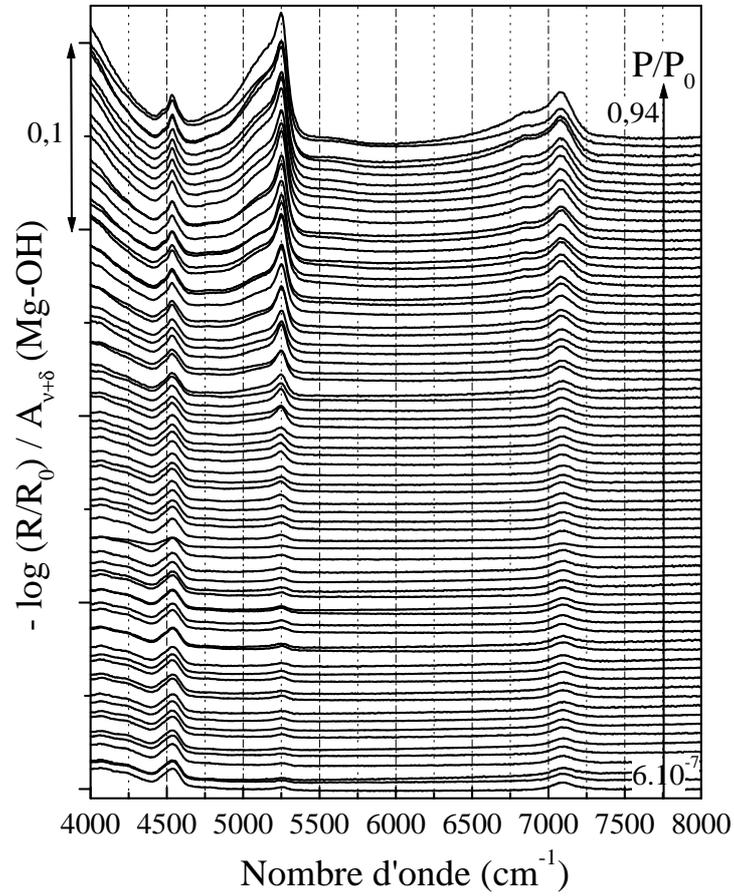
**Figure VI.7 : comparaison des spectres proche infrarouge normés en adsorption et désorption de la montmorillonite extraite de la bentonite MX-80, à trois quantités d'eau. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Adsorption en trait plein et désorption en pointillé. Différence des spectres de désorption moins adsorption.**

(Bérend, 1991). La comparaison aux saponites montre qu'à cette humidité relative, les molécules d'eau du système montmorillonite sont moins perturbées par liaison hydrogène. La différence entre les deux bandes de combinaison est de l'ordre de  $130\text{ cm}^{-1}$  traduisant une symétrie  $C_s$  avec un hydroxyle légèrement plus perturbé que l'autre qui est libre (Burneau, 1973). L'absence de libration et la faible quantité d'eau permettent d'avancer qu'aucun réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau n'est présent. Rappelons ici que ce que nous entendons par librations est en fait l'ensemble des combinaisons des modes d'élongation, de déformation angulaire et de librations des molécules.

Durant la troisième zone de 0,26 à 0,55 en  $P/P_0$ , 3 molécules supplémentaires sont adsorbées et la distance interlamellaire passe de 10,2 à environ  $12\text{ \AA}$  (Bérend, 1991). Le spectre d (Figure VI.-5) marque l'apparition de librations ce qui est confirmé par la différence  $c$  vers  $5500\text{ cm}^{-1}$ . Dans la région des harmoniques, le spectre d (Figure VI.-5) présente une bande à  $6850\text{ cm}^{-1}$  bien marquée par rapport aux spectres précédents qui ne présentaient qu'une petite épaulement de la bande à  $7080\text{ cm}^{-1}$ . La région des combinaisons confirme ces observations avec une bande principale pointée à  $5250\text{ cm}^{-1}$  et une épaulement marquée à  $5130\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de différence  $\chi$  (Figure VI.-6) et le spectre d (Figure VI.-5) montrent que les bandes à bas nombres d'onde deviennent plus importantes que précédemment. Les molécules d'eau sont donc en interaction les unes avec les autres formant un réseau d'eau (librations à  $5550\text{ cm}^{-1}$ ) avec des perturbations intermoléculaires plus élevées. Quantité d'eau et informations spectrales sont comparables à l'étude des saponites pour la même gamme de  $P/P_0$ . En étendant les connaissances de la saponite à la montmorillonite, cette zone d'hydratation doit correspondre au remplissage de l'espace interfoliaire accompagné d'un gonflement.

Lors de la quatrième zone d'hydratation, de 0,55 à 0,75 en  $P/P_0$ , 3 molécules d'eau sont ajoutées aux 3 à 4 déjà présentes parallèlement à l'augmentation de la distance interfoliaire d'environ  $3,9\text{ \AA}$ . Le spectre e (Figure VI.-5) confirme la tendance précédemment observée : les bandes à  $5130$  et  $6850\text{ cm}^{-1}$  prennent de l'ampleur représentant à un  $P/P_0$  de 0,760 la moitié des bandes les plus intenses respectivement à  $5250$  et  $7080\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de différence  $\delta$  (Figure VI.-6) montre des bandes plus larges et moins bien résolues dans les deux domaines spectraux (combinaisons et harmoniques) par rapport aux spectres enregistrés aux humidités plus faibles. L'eau adsorbée possède un profil spectral de plus en plus proche de celui de l'eau liquide.

Après  $P/P_0=0,760$ , les profils des bandes du spectre de différence  $\varepsilon$  (Figure VI.-6) correspondent à ceux de l'eau liquide : bandes très larges ( $400$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  de largeurs à mi-hauteur pour les bandes des combinaisons et harmoniques, respectivement), élargissement aux



**Figure VI.-8 : spectres proche infrarouge normés de la bentonite MX-80 sous différentes humidités en adsorption. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ .**

bas nombres d'onde et présence de librations. En raison de la valeur de l'humidité relative et grâce aux profils spectraux, l'eau dans cette gamme de  $P/P_0$  est attribuée soit à des molécules remplissant les volumes de la porosité interparticulaire soit à des molécules remplissant l'espace interfoliaire dans la processus de gonflement spécifique de la montmorillonite appelé "gonflement à trois couches", contrairement aux saponites (Bérend, 1991 ; Cases et al., 1992).

#### VI.2.4. Description de l'hystérèse

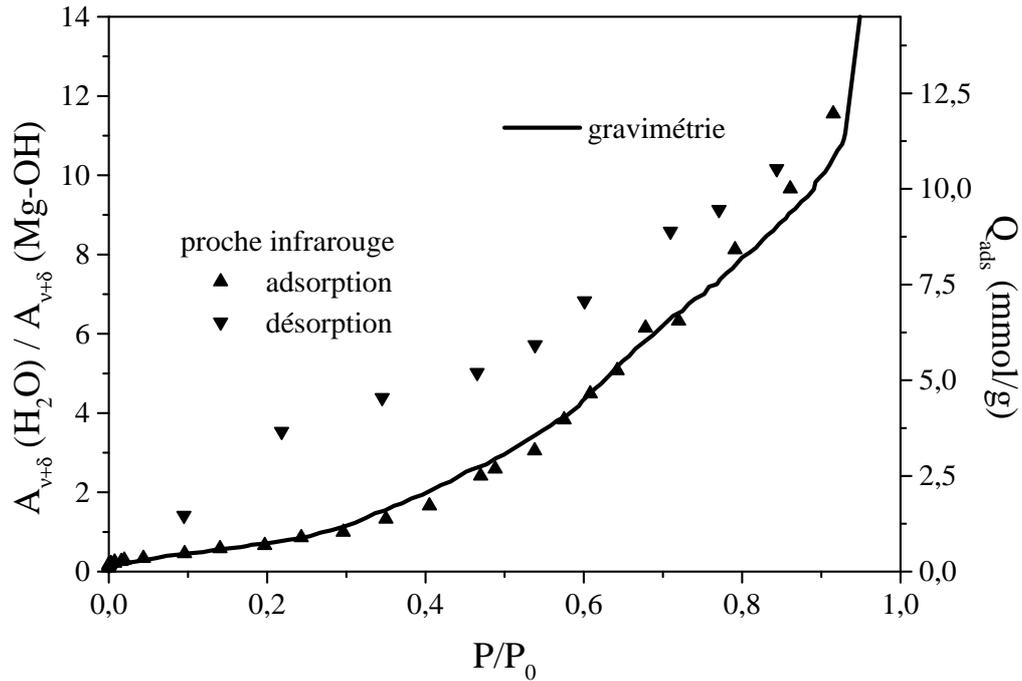
Le but de l'étude n'est pas de décrire de manière thermodynamique le système ; les spectres donnant des informations sur la structure de l'eau, il est intéressant de comparer des spectres pris à même quantité d'eau mais soit en adsorption soit en désorption. La Figure VI.-7 compare les spectres à trois quantités d'eau différentes.

Les spectres pris en adsorption et en désorption comparés deux à deux présentent de grandes similitudes. Il faut effectuer leur soustraction pour révéler des différences. Les trois spectres de la Figure VI.-7 sont caractérisés par des composantes aux mêmes nombres d'onde. Seules les intensités relatives présentent des changements : une partie négative relativement large et peu intense aux bas nombres d'onde contrebalancée par une partie positive plus intense et plus fine vers les hauts nombres d'onde. Ceci révèle non pas une différence en quantité d'eau mais une différence structurale entre l'adsorption et la désorption. La composante à haut nombre d'onde de la bande de combinaison de l'eau est favorisée en désorption alors que celle à bas nombre d'onde est favorisée en adsorption. Cela signifie que lors de la désorption, c'est l'eau la plus perturbée qui est désorbée la première ou que l'eau ôtée laisse un état structural avec des OH libres.

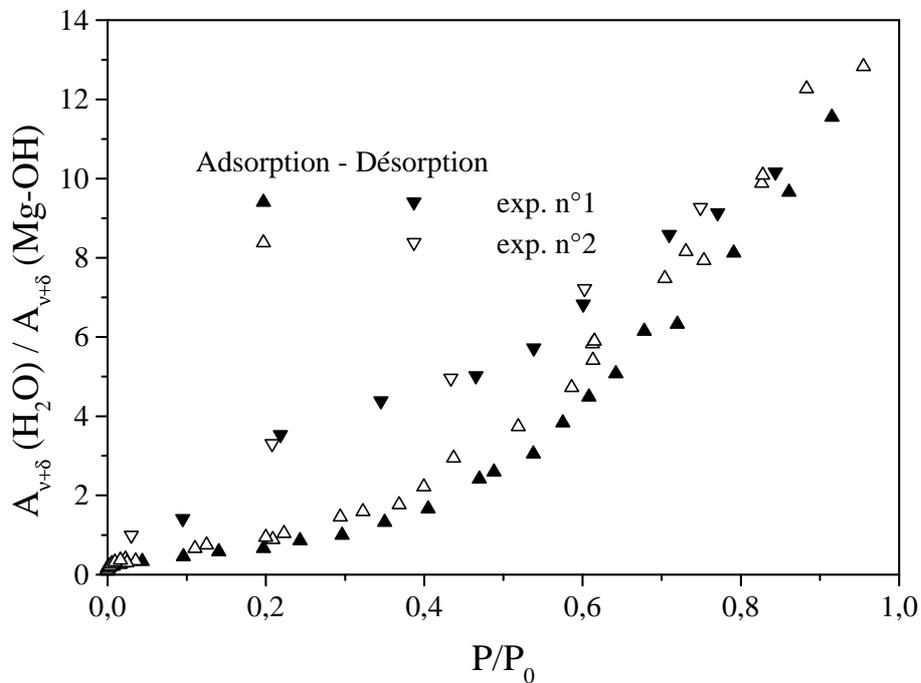
### VI.3. Analyse proche infrarouge de l'argile brute

#### VI.3.1. Acquisition des spectres et de l'isotherme

Les spectres proche infrarouge normés de la bentonite MX-80 sont présentés Figure VI.-8. Ils sont très similaires à ceux de la fraction fine associée présentés précédemment. L'attribution spectrale est donc inchangée. La phase accessoire qui correspond à environ à 20 % en masse de la bentonite ne contribue donc pas de manière évidente aux spectres. Si nous nous référons à la composition de la phase accessoire (Tableau VI.-1), les fonctions chimiques pouvant présenter des signaux dans le domaine proche infrarouge étudié sont les OH et les CH ; concernant ces derniers, la matière organique représente 0,1 % en masse. L'absence de signaux vers  $5800\text{ cm}^{-1}$  est due à un manque de sensibilité. Les fonctions OH portées par les minéraux sont présentes sur les phlogopites et les feldspaths pour des OH structuraux et



**Figure VI-9 : isotherme d'adsorption-désorption proche infrarouge normée de la bentonite MX-80. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Superposition de la gravimétrie d'adsorption d'eau, échelle en mmol/g.**



**Figure VI-10 : comparaison de différentes isothermes d'adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ .**

l'anatase, le quartz, la cristobalite, les plagioclases et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour des OH en surface externe de particules. Dans nos conditions de séparation de la fraction argileuse, les minéraux accessoires ont une taille supérieure à 2  $\mu\text{m}$ . Des particules de cette dimension présentent une surface spécifique relativement faible : en considérant une bille de silice de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre, sa surface externe est de  $1,26 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ . Avec une densité moyenne pour la silice de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , la surface spécifique de cette bille est de  $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Usuellement, nous pouvons dire que les espèces de surface de telles particules sont difficilement observables par les spectroscopies vibrationnelles par manque de sensibilité (surface spécifique inférieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ceci est d'autant plus vrai lorsque ces particules sont dispersées dans un système composé de particules présentant une surface spécifique plus de dix fois supérieure. Pour les minéraux présentant des OH dans le volume (phlogopite et feldspath), les liaisons sont du même type que celles de la montmorillonite (Mg, Al, Si, Fe-OH) ; ils peuvent contribuer aux spectres. Un recouvrement de plusieurs bandes n'est pas à exclure dans le domaine des harmoniques. Le meilleur témoin de ces phases accessoires n'est donc pas le spectre des espèces elles-mêmes. L'eau moléculaire considérée comme une sonde peut révéler par son comportement la présence de ces phases. Le spectre des combinaisons de l'eau est peut-être le meilleur témoin des phases accessoires.

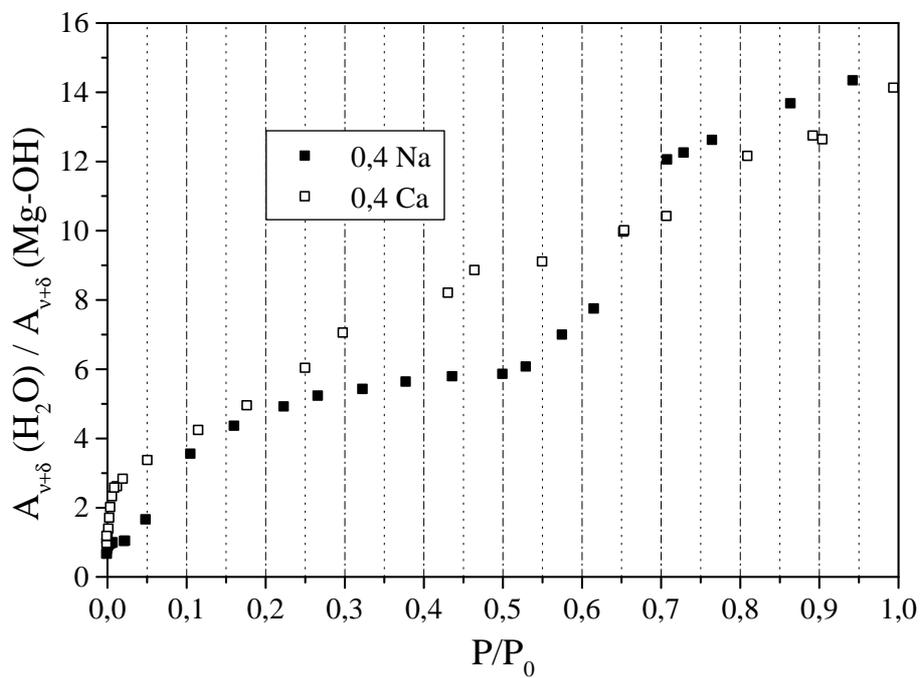
La Figure VI.-9 présente l'isotherme d'adsorption et de désorption construite à partir des spectres proche infrarouge. Tout comme les spectres, l'allure de l'isotherme de la bentonite est très proche de celle de la fraction fine (Figure VI.-3). L'évolution de la quantité d'eau adsorbée est tout aussi régulière. L'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie a été superposée et montre un bon accord entre les deux techniques.

### VI.3.2. Influence des phases accessoires sur l'hydratation

L'objet de ce paragraphe n'est pas de présenter l'étude de l'hydratation de la bentonite. Celle-ci étant en effet constituée de 80 % de montmorillonite qui a été décrite en VI.2.3, nous préférons ici nous focaliser sur les différences dues à la présence de phases accessoires.

#### VI.3.2.1. Effet sur la composition chimique de l'espace interfoliaire

De manière à vérifier la répétabilité des mesures, les isothermes ont été effectuées au moins à deux reprises. Comme le montre la Figure VI.-10, deux isothermes successives enregistrées avec le même échantillon laissé en place dans la cellule d'analyse ne se superposent pas. Ce même phénomène a été répété. De plus, il a été vérifié que la troisième isotherme se superpose à la deuxième tout comme toutes les



**Figure VI.-11 : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées des saponites 0,4 Na et Ca. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ .**

branches de désorption se superposent. Ceci n'ayant pas été observé sur la fraction fine, nous avons incriminé les phases accessoires. Nous avons alors émis une hypothèse : la phase accessoire n'est pas équilibrée chimiquement avec la montmorillonite. Renseignements étant pris concernant l'extraction de la bentonite, il semblerait que le fournisseur garantisse une teneur de 80 % en montmorillonite par adjonction de minéraux, le minéral de la carrière étant plus riche en smectite. C'est lors de cette étape que le déséquilibre chimique est introduit. Ce déséquilibre concerne les cations de l'espace interfoliaire et ceux susceptibles d'être relargués par les minéraux accessoires, notamment par l'ankérite ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), la calcite ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et la pyrite ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Notre hypothèse est d'autant plus renforcée que les cations mis en cause sont divalents et plusieurs travaux montrent que la montmorillonite a une affinité bien supérieure pour le calcium et le magnésium, tous deux divalents, que pour le sodium (Sposito *et al.*, 1983b, 1983c ; Fletcher *et al.*, 1984a, 1984b ; Sposito and Fletcher, 1985).

Ce type de comportement vis à vis du calcium a été également observé sur les saponites. La Figure VI.-11 montre que le profil de l'isotherme de l'échantillon calcique est beaucoup plus abrupt aux faibles  $P/P_0$ . Le profil général est également affecté par l'échange cationique de l'échantillon sodique au calcium.

La différence observée entre les deux isothermes Figure VI.-10 est donc attribuée à la variation de la population de l'interfoliaire. La montmorillonite de la bentonite après avoir été mise en contact avec de l'eau serait davantage calcique qu'à l'origine. Ceci implique des réactions d'échange cationique en phase solide ou, au moins en phase très appauvrie en eau. Des études précédentes ont déjà montré ce phénomène d'échange sur des saponites sodiques qui, en présence de KBr à l'atmosphère et en l'absence d'eau liquide, s'échangeaient en saponites potassiques (Pelletier *et al.*, 1999).

Nous avons réalisé d'autres expériences de confirmation qui ne sont pas présentées ici. Un échantillon de bentonite a été mis en suspension pendant 24 heures. L'isotherme proche infrarouge a été ensuite enregistrée. Cette dernière se superpose parfaitement à celle obtenue en deuxième passage Figure VI.-10.

Un élément en défaveur de notre hypothèse est constitué par les constantes de solubilités des cations fer et calcium de l'ankérite, la calcite ( $K_s=4,23.10^{-7}$ , Mucci, 1983) et la pyrite. Cependant, la faible quantité d'eau présente autour des particules permet d'obtenir des concentrations locales en cations très élevées (V.2.2.2.) et l'espace interfoliaire peut se comporter comme une "pompe à cations".

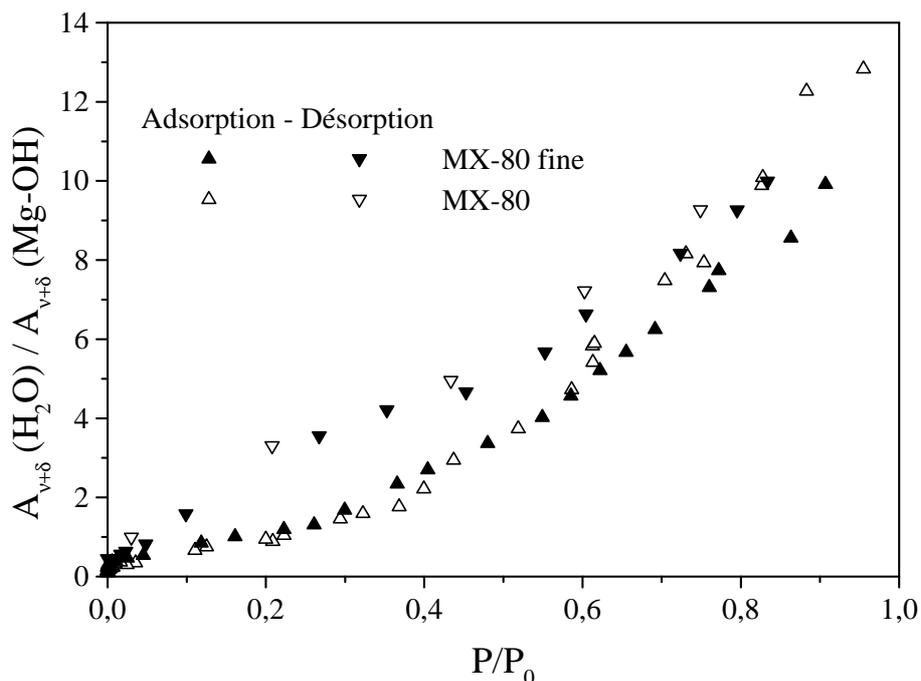


Figure VI-12 : comparaison des isothermes d'adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80 et de la fraction fine associée.

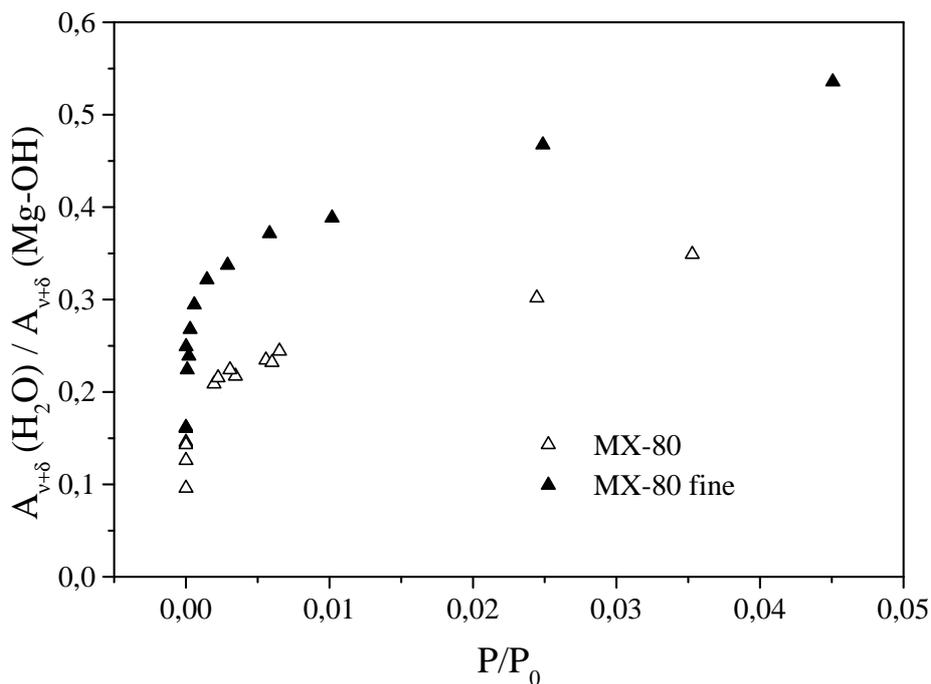


Figure VI-13 : comparaison des isothermes d'adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80 et de la fraction fine associée aux faibles humidités relatives. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de  $4400$  à  $4650 \text{ cm}^{-1}$ . Agrandissement de la Figure VI-12.

De nouvelles expériences sont prévues en confirmation mais cette fois sur des échantillons bien maîtrisés ; nous envisageons de mêler en boîte à gants en atmosphère sèche une saponite sodique avec différents minéraux présentant du fer et/ou du calcium comme l'ankérite et la calcite mais également des chlorures et/ou nitrates de fer et/ou calcium qui sont plus solubles. L'idée principale est de déterminer à partir de quelle humidité relative l'échange a lieu. La question essentielle est quel type d'eau permet la mobilisation des cations : est-ce l'eau interfoliaire ou est-ce l'eau interparticulaire ?

Cet échange décelé en phase solide devient important lors de la séparation de la fraction fine par mise en suspension aqueuse. La population en cation de l'espace interfoliaire est alors modifiée entre la montmorillonite de la bentonite et la montmorillonite extraite par voie aqueuse.

#### VI.3.2.2. Effet des phases accessoires

La Figure VI.-12 compare les isothermes proche infrarouge enregistrées sur la bentonite et sa fraction fine associée. Dans le but de comparer ce qui est comparable, l'isotherme choisie pour la bentonite est celle de l'expérience 2 de la Figure VI.-10 qui présente une composition cationique de l'espace interfoliaire plus proche de la fraction fine (VI.3.2.1).

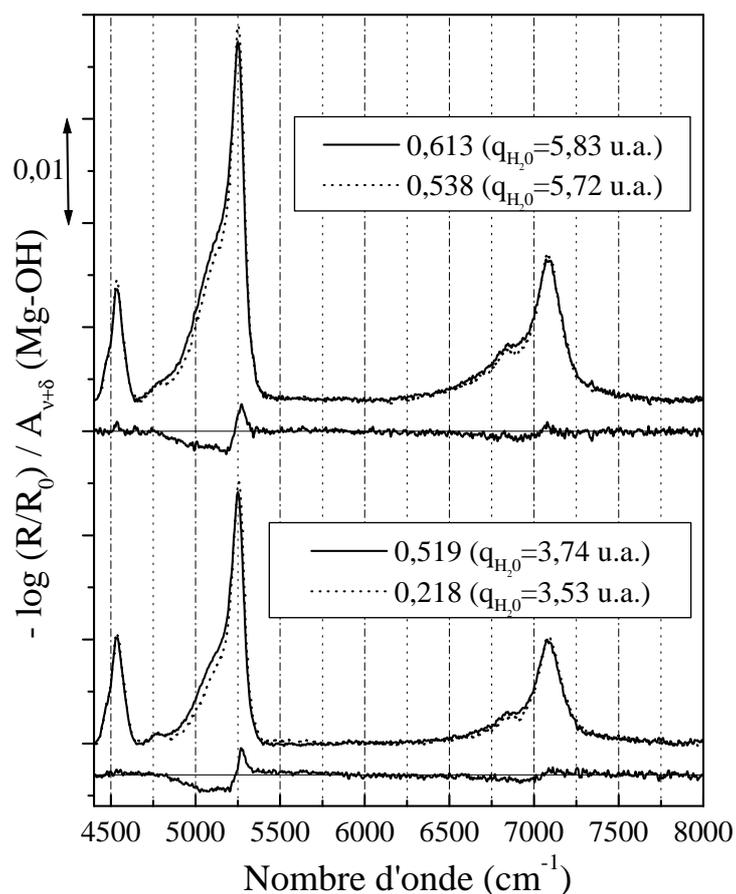
La Figure VI.-13 qui est un agrandissement de la Figure VI.-12 aux bas  $P/P_0$  montre une quantité d'eau adsorbée toujours supérieure sur la fraction fine. Compte tenu de la normation par rapport aux hydroxyles, ce ne sont pas les sites superficiels d'adsorption des minéraux accessoires qui sont à mettre en cause. Nous retrouvons ici le phénomène d'échange cationique exalté par le passage en solution aqueuse de la fraction fine.

De 0,10 à 0,60 en  $P/P_0$ , les isothermes d'adsorption se superposent parfaitement. Au delà de 0,60, la quantité d'eau adsorbée sur la bentonite est supérieure. Ce phénomène est interprété comme de l'adsorption dans les espaces poraux qui sont modifiés en présence de minéraux accessoires.

Les branches de désorption traduisent le même effet attribué à l'espace poral au delà de 0,6 en  $P/P_0$  pour la bentonite. En deçà de 0,6, les deux branches de désorption se superposent.

#### VI.3.3. Description de l'hystérèse

De la même manière que précédemment sur la fraction fine (0), la Figure VI.-14 compare les spectres pris en adsorption et en désorption à quantité d'eau égale. Les deux



**Figure VI.-14 : comparaison des spectres proche infrarouge normés en adsorption et désorption de la bentonite MX-80, à deux quantités d'eau. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Adsorption en trait plein et désorption en pointillé. Différence des spectres de désorption moins adsorption.**

soustractions désorption moins adsorption présentées sont quasiment identiques. Ces résultats peuvent s'interpréter de la même façon que pour la fraction fine c'est-à-dire que les molécules d'eau désorbée le plus aisément sont plus proches spectralement de molécules d'eau de type liquide. Ce phénomène est toutefois plus intense que sur la fraction fine. Ceci est probablement dû à une porosité intergranulaire différente entre les deux échantillons. Neaman et al. montrent entre autre que la présence de minéraux accessoires modifie significativement l'organisation spatiale du système bentonite et que, par conséquent, cette phase accessoire contrôle la distribution des tailles de pores et le taux de pores fermés.

Cette étude de la bentonite MX-80 ne permet pas de décrire les états d'hydratation aussi finement que ceux de la saponite. Les hétérogénéités de natures différentes (composition chimique, granulométrie, phases accessoires, différentes phases montmorillonitiques, ...) rendent les états d'hydratation beaucoup moins distincts. La localisation de la substitution en site octaédrique joue certainement un rôle sur l'hydratation avec notamment une interaction cation – feuillet différente d'avec les saponites. La présence de cations divalents, fer et calcium notamment, participent également à la complexité du système.

Nous mettons en avant le rôle et l'importance des hétérogénéités de composition présentées par la montmorillonite à l'échelle des moyens d'investigation utilisés. Les phases accessoires jouent un rôle important sur l'hydratation de deux manières : d'une part, elles modifient la composition en cation de l'espace interfoliaire par l'enrichissement en divalents. Malgré l'absence d'eau à l'état liquide, un équilibre chimique se met en place entre les cations compensateurs des feuillets et les cations des minéraux de la phase accessoire ; les propriétés d'hydratation sont par conséquent modifiées sur toute la gamme de  $P/P_0$ . D'autre part, les phases accessoires modifient la porosité ou la texture de l'échantillon ; dans ce cas, les répercussions sur l'hydratation sont visibles pour des valeurs élevées d'humidité relative (au-delà de 70%).

Notre étude fine des saponites ne peut pas être transposée directement au système bentonite ; l'étude de systèmes maîtrisés présentant des substitutions octaédriques serait certainement bénéfique. L'étude de l'influence des cations divalents sur l'hydratation serait également riche d'informations.

page intentionnellement blanche

# Effet de la température

<b>VII.1. SPECTRES ET ISOTHERMES PROCHE INFRAROUGE À 80°C.....</b>	<b>151</b>
VII.1.1. DESCRIPTION DES SPECTRES .....	151
VII.1.2. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....	153
<b>VII.2. COMPARAISON DES SPECTRES DE L'EAU ENTRE 30°C ET 80°C .....</b>	<b>153</b>

## VII. Effet de la température sur l'hydratation des saponites sodiques

L'étude de la faisabilité du stockage des déchets radioactifs en formation argileuse profonde passe par l'analyse de l'influence de la température. Les colis de déchets auront en effet une température supérieure à l'ambiante lors de leur mise en place. En fonction des hypothèses retenues concernant les conditions de pré-traitement des déchets et de leur stockage, la température de la barrière ouvragée pourrait s'élever au delà de 100°C.

Compte tenu de certaines limitations techniques, nos expérimentations ont lieu à 80°C. Il est évident que pour extraire des informations thermodynamiques concernant l'hydratation, plusieurs températures doivent être envisagées. A cause de contraintes expérimentales et matérielles, nous n'avons pu effectuer des expériences qu'à une seule température, 80°C. Dans ce chapitre, nous ne nous risquons pas à expliquer en détail nos résultats, faute de données. Cependant, nos premiers résultats nous conduisent tout de même à montrer tout l'intérêt d'une étude plus poussée : l'élévation de la température d'une cinquantaine de degrés Celsius provoque en effet des modifications non négligeables au niveau de la quantité d'eau adsorbée et des profils spectraux de l'eau.

### VII.1. Spectres et isothermes proche infrarouge à 80°C

#### VII.1.1. Description des spectres

Les Figure VII.-1 A et Figure VII.-1 B présentent respectivement les spectres proche infrarouge des saponites sodiques de charge 0,7 et 0,4. L'analyse rapide et globale des figures montre que les spectres ainsi que leurs évolutions sont comparables aux études à 30°C ; notamment, les nombres d'onde des hydroxyles structuraux ne sont pas modifiés, 7185 et 7260  $\text{cm}^{-1}$  avant la sortie du sodium et 7200  $\text{cm}^{-1}$  après. Sur chaque figure, les deux spectres qui correspondent à la fin de la fusion des deux bandes des hydroxyles structuraux en une seule sont tracés en gras. D'après les études précédentes (IV.2.4.4.), la sortie du sodium est constaté autour de 0,15 en  $P/P_0$  à 30°C. A 80°C, cette sortie est observée à des valeurs de  $P/P_0$  inférieures pour les deux échantillons de charges différentes : à 0,11 et à 0,09 pour les charges respectives 0,7 et 0,4.

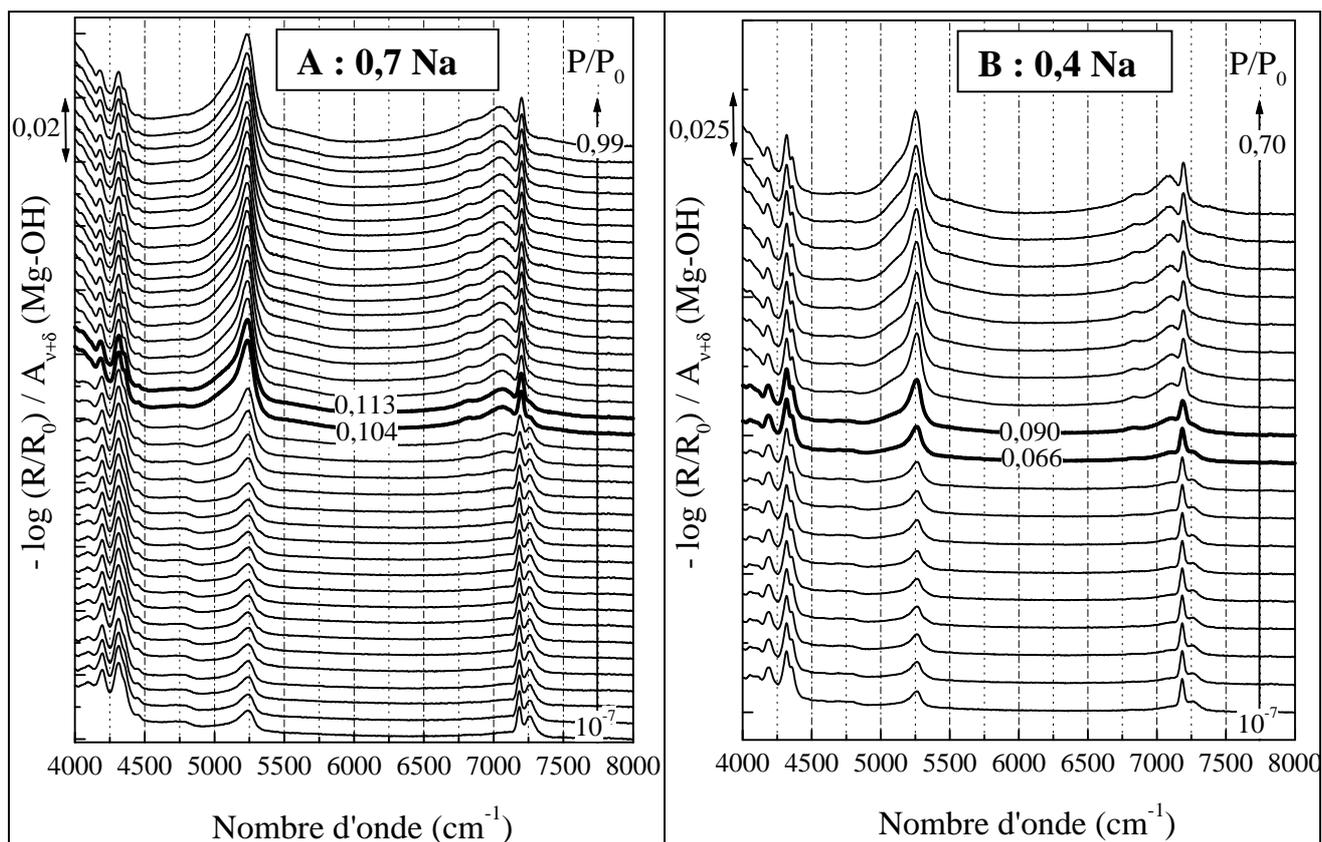


Figure VII.-1 : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na (A) et 0,4 Na (B) sous différentes humidités à 80°C, en adsorption. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres en gras présentent la fin de la sortie du sodium de sa cavité ditrigonale.

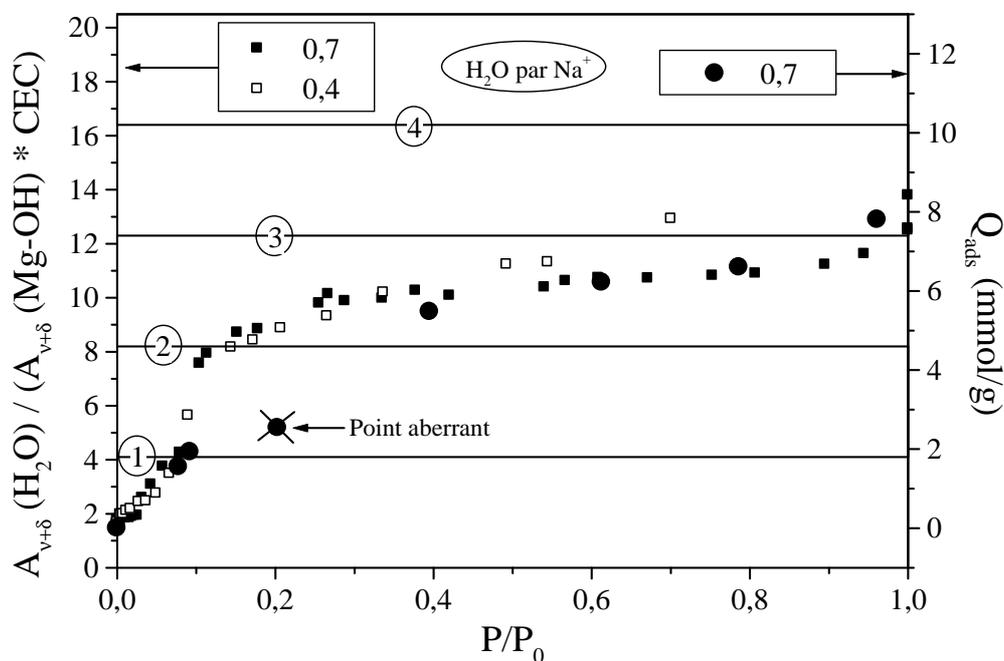


Figure VII.-2 : isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées des saponites 0,4 et 0,7 Na à 80°C, respectivement carrés vides et pleins. Normation par rapport au nombre de cations. Superposition de l'isotherme d'adsorption d'eau par pesée (disques pleins, mmol/g) de la saponite 0,7 Na à 85°C. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.

### VII.1.2. Description des isothermes

La Figure VII.-2 présente les isothermes d'adsorption déduites des spectres précédemment décrits. Aux valeurs de  $P/P_0$  inférieures à 0,4, l'allure des isothermes est très semblable à celle des isothermes obtenues à 30°C ; la superposition est présentée Figure VII.-3 avec toutefois un décalage de la première marche vers les plus faibles valeurs ; ceci est à corrélérer à la sortie plus précoce du sodium à 80°C qu'à 30°C. Il faut également remarquer que cette sortie a lieu à 2 molécules d'eau par sodium à 80°C contre 3 à 30°C (Figure VII.-3). Pour les valeurs de  $P/P_0$  plus élevées, la quantité d'eau reste quasiment constante à 80°C – passage de 2 à 3 molécules d'eau par sodium de 0,2 à 0,9 en  $P/P_0$  – alors qu'elle augmente fortement à 30°C – passage de 3 à plus de 8 molécules d'eau par sodium de 0,2 à 0,9 en  $P/P_0$  – . La seconde marche présente sur l'isotherme d'adsorption à 30°C est absente à 80°C (Figure VII.-3).

Afin de s'assurer de l'absence d'artefacts dus notamment à des points froids lors des acquisitions à 80°C, une isotherme a été effectuée par pesée à 85°C sur l'échantillon de charge 0,7. Les résultats sont reportés en mmol/g sur la Figure VII.-2. Les isothermes obtenues par pesée et d'après les spectres sont en très bon accord.

### VII.2. Comparaison des spectres de l'eau entre 30°C et 80°C

Les spectres de combinaison de l'eau enregistrés à 30 et 80°C sur la saponite 0,7 Na sont présentés Figure VII.-4 à trois quantités d'eau différentes. Pour ces trois quantités, les composantes spectrales aux hauts nombres d'onde sont relativement plus intenses à 80°C qu'à 30°C. Les différences des spectres confirment cette tendance en montrant une partie négative à bas nombre d'onde et une autre positive à plus haut nombre d'onde. Ceci est le reflet d'une distribution de molécules d'eau engagées dans des liaisons hydrogène et/ou des liaisons hydrogène moins fortes lorsque la température est plus élevée.

Joesten et Schadd montrent dans leur ouvrage que de nombreuses méthodes spectroscopiques ont été utilisées dans la littérature pour obtenir les paramètres thermodynamiques de la liaison hydrogène : calorimétrie, proche infrarouge, relaxation magnétique nucléaire, moyen infrarouge et UV-visible, par ordre décroissant du nombre de publications, de 1960 à 1974 (Joesten and Schaad, 1974). Le but de ces méthodes est d'établir des valeurs enthalpiques et entropiques de la liaison hydrogène à partir de la dépendance des données spectroscopiques en fonction de l'inverse de la température. Il apparaît clairement que la liaison hydrogène est sensible à la variation de la température. Cependant, les publications sont davantage focalisées sur la précision des valeurs que sur les effets de la température sur un réseau de liaisons hydrogène.

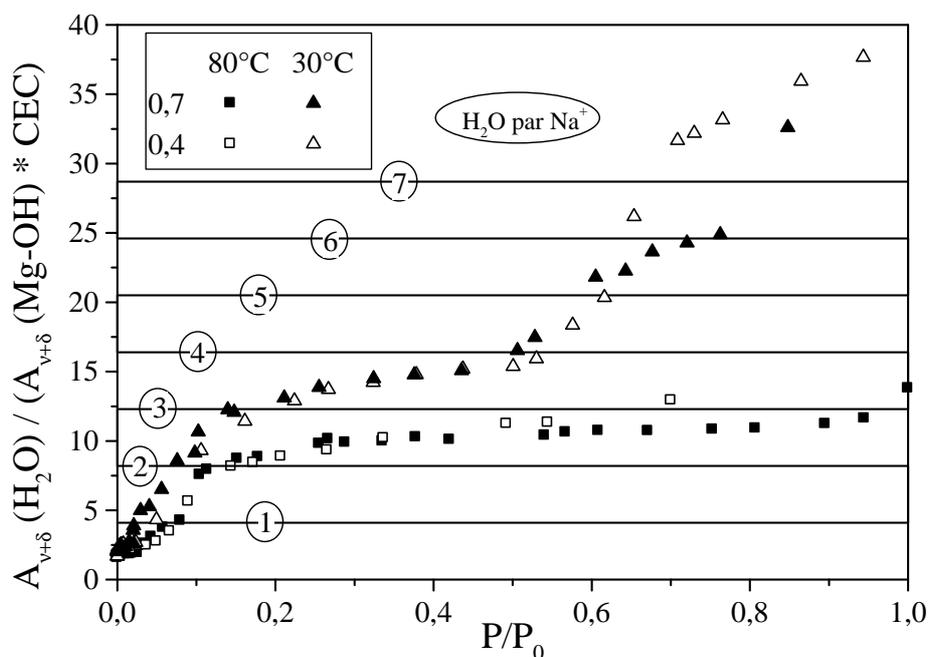


Figure VII.3 : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées à 30 et 80°C pour les saponites sodiques 0,4 et 0,7. Normation par rapport au nombre de cations. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation.

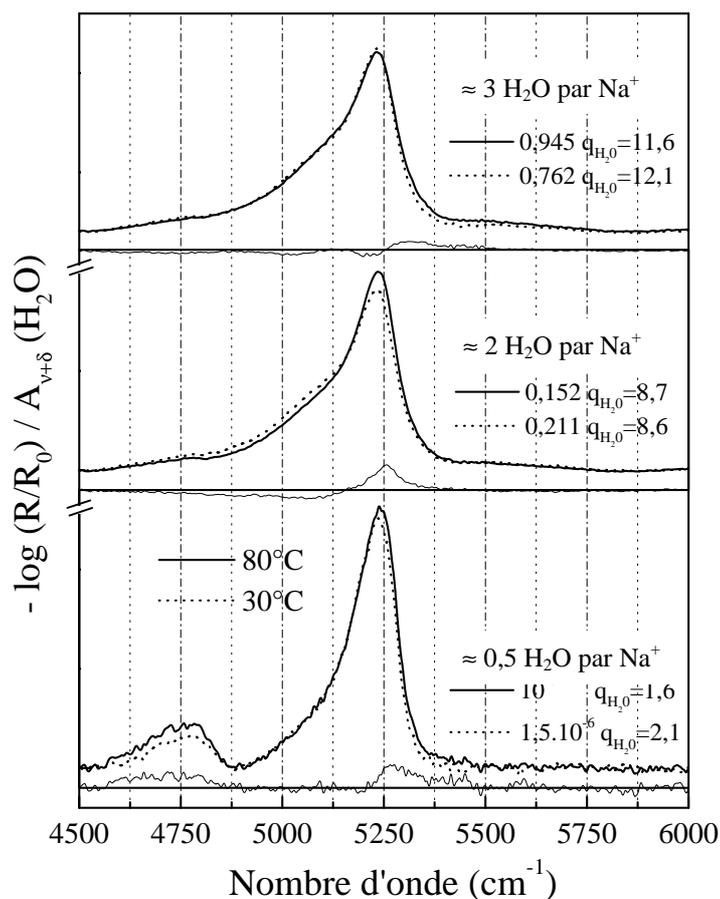


Figure VII.4 : comparaison des spectres de combinaison de l'eau normés de la saponite 0,7 Na à trois quantités d'eau à 30 et 80°C. Spectres de différence : 80°C moins 30°C. Normation par rapport à la quantité d'eau.

Nous pouvons observer des similitudes entre notre étude et d'autres plus récentes menées sur des alcools dilués dans  $\text{CCl}_4$ . Ces dernières montrent également que la température influence le spectre des hydroxyles par une diminution des bandes à bas nombre d'onde au profit de celles à haut nombre d'onde (Nodland, 2000 ; Czarnecki and Orzechowski, 2003). Ces deux groupes d'auteurs concluent que la fraction d'hydroxyles libres de liaison hydrogène augmentent lors d'une élévation de la température, sans toutefois en évoquer les raisons. Les variations des signaux Raman de basses fréquences de l'eau avec la température - nombre d'onde et largeur à mi-hauteur - sont interprétés comme des petits clusters de pentamères de molécules d'eau en coordination tétraédrique qui se relâchent puis se détruisent avec une augmentation de la température (Walrafen, 1964 ; Agmon, 1996 ; Mizoguchi *et al.*, 1998 ; détaillés au chapitre II). Sur des solutions de NaCl, Mizoguchi *et al.* montrent, en outre, la destruction ou la réduction en taille de clusters de pentamères d'eau au profit de pentamères d'autant plus liés aux cations et aux temps de vie d'autant plus longs que la température est élevée (Mizoguchi *et al.*, 1998, détaillé au chapitre II).

La comparaison des spectres montre l'importance des profils spectraux dans la description de l'eau en terme de liaison hydrogène. Selon l'idée que les profils spectraux renferment des informations sur la distribution en diverses populations de molécules d'eau, le chapitre suivant (chapitre VIII) traite en détail les profils spectraux de la bande de combinaison de l'eau dans le but également d'extraire l'influence de paramètres (charge et nature des cations) sur cette distribution.

page intentionnellement blanche

# Analyse des spectres proche infrarouge de l'eau

<b>VIII.1. DIFFÉRENTES MANIÈRES DE COMPARER LES SPECTRES .....</b>	<b>159</b>
VIII.1.1. LA QUANTITÉ D'EAU D'APRÈS LES SPECTRES : LES ISOTHERMES .....	159
VIII.1.2. LA NATURE DE L'EAU ADSORBÉE : LES PROFILS SPECTRAUX.....	161
<b>VIII.2. A LA RECHERCHE D'UNE MÉTHODE DE QUANTIFICATION EN DIFFÉRENTS TYPES D'EAU.....</b>	<b>165</b>
VIII.2.1. ESSAIS DE MÉTHODES EXISTANTES.....	165
VIII.2.2. ÉVOLUTION DES BARYCENTRES.....	167
VIII.2.3. SÉPARATION EN DEUX POPULATIONS.....	167
<b>VIII.3. COMPARAISON DES ISOTHERMES EN UTILISANT LA MÉTHODE DES BARYCENTRES .....</b>	<b>169</b>
VIII.3.1. RELATION STRUCTURE – QUANTITÉ D'EAU .....	169
VIII.3.2. COMPARAISON DES ÉVOLUTIONS EN DEUX TYPES D'EAU EN FONCTION DE P/P <sub>0</sub> .....	173
<b>VIII.4. APPLICATION À LA BENTONITE MX-80.....</b>	<b>175</b>

## VIII. Analyse approfondie des spectres proche infrarouge de l'eau

Jusqu'à présent, les spectres de combinaison de l'eau ont été exploités soit de manière quantitative par l'intégration d'une gamme spectrale soit de manière qualitative en analysant les profils spectraux. Cependant, les deux types d'information n'ont pas été exploités conjointement. Ce chapitre a pour ambition de quantifier différents types d'eau via les informations spectrales. Dans un premier temps, nous montrons que l'analyse séparée des isothermes et des profils spectraux conduit à la perte de la corrélation des informations qualitatives et quantitatives. Ensuite, les méthodes existantes de traitement de données spectroscopiques, après avoir été testées, se révèlent être inadaptées à la résolution de nos systèmes eau - argile. Nous avons donc développé une méthode de représentation permettant d'extraire des spectres des informations quantitatives et qualitatives en fonction de l'humidité relative afin également de comparer les échantillons entre eux. Grâce à cette méthode, nous pouvons également isoler des isothermes de deux types d'eau de nature différente. Les résultats acquis sur les différentes saponites ainsi que sur la bentonite sont alors comparés et l'influence de la charge et du cation sur la nature de l'eau adsorbée est présentée.

### VIII.1. Différentes manières de comparer les spectres

#### VIII.1.1. La quantité d'eau d'après les spectres : les isothermes

L'intégration du massif de combinaison de l'eau à chaque  $P/P_0$  conduit à une isotherme d'adsorption décrivant l'évolution de la quantité d'eau. Les Figure VIII.-1 et Figure VIII.-2 permettent de comparer les différents échantillons entre eux.

Tandis que pour les échantillons sodiques et calciques les isothermes correspondant aux charges 0,7 se situent au-dessus de celles des charges 0,4, les isothermes des échantillons potassés suivent la tendance opposée à cause de mécanismes d'hydratation différents, le cation ne sortant pas de sa cavité ditrigonale (V.3.2.).

A charge identique, les échantillons calciques adsorbent davantage d'eau que les sodiques qui eux-mêmes adsorbent plus d'eau que les potassiques. La quantité d'eau adsorbée par les saponites suit l'évolution de l'affinité de chaque cation pour l'eau.

Ces isothermes donnent uniquement la quantité d'eau adsorbée. Les informations contenues dans les profils spectraux et relatives à la nature de l'eau adsorbée sont écartées de ces isothermes. Nous ne trouverons pas la réponse à la question : y a-t-il une relation entre structure et quantité d'eau ?

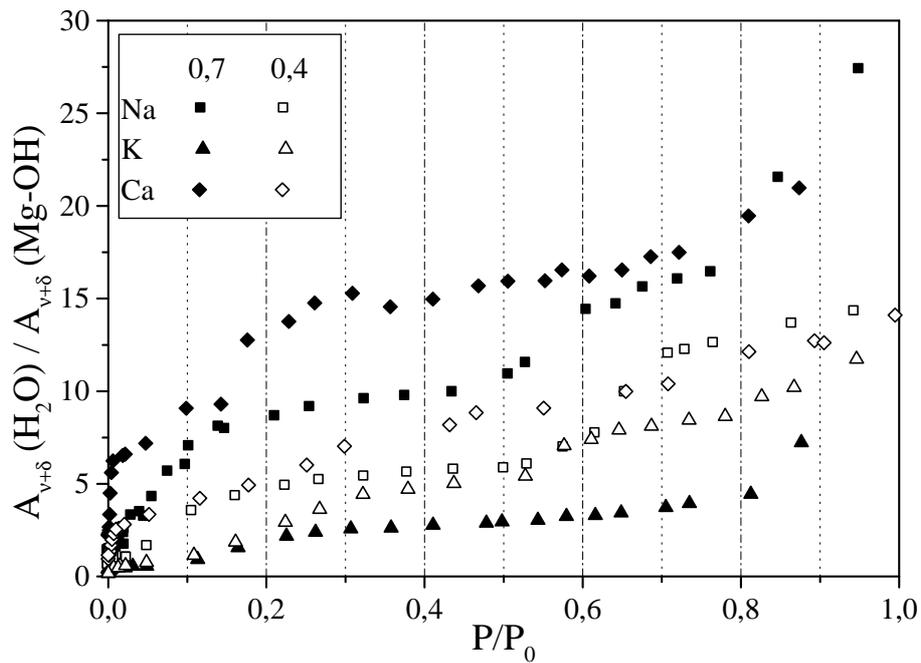


Figure VIII.1 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7.

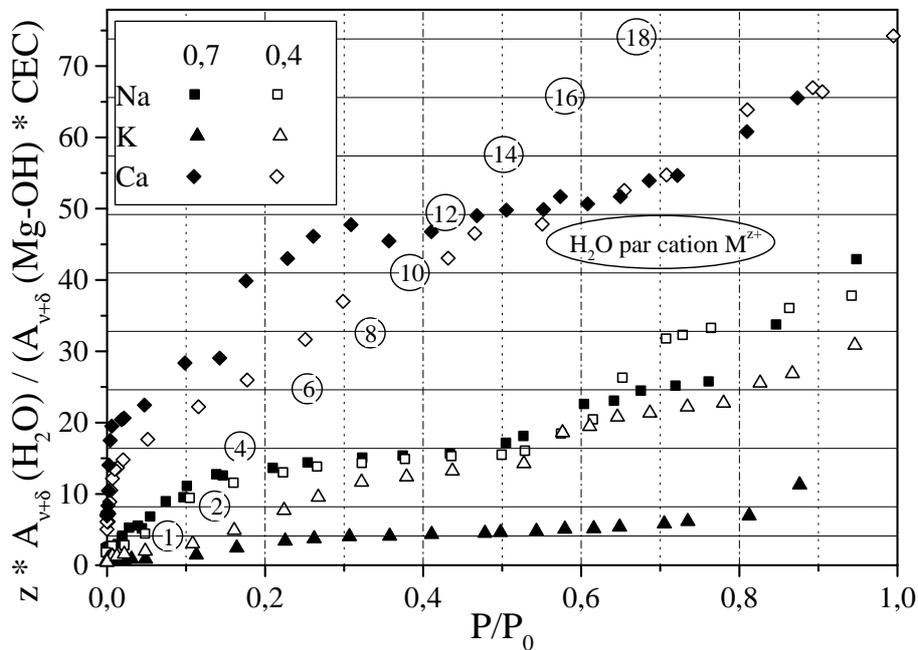


Figure VIII.2 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation  $M^{z+}$ .

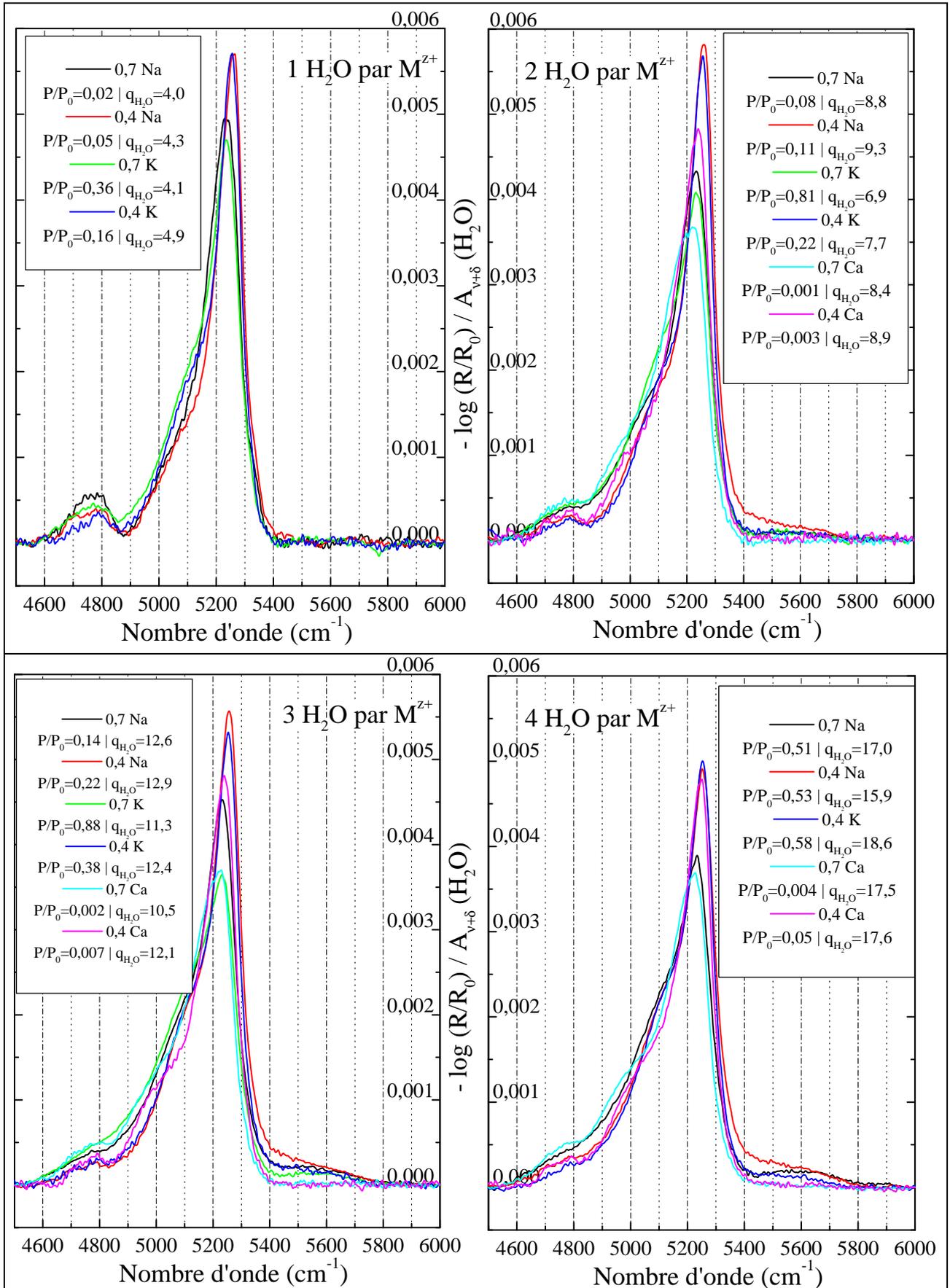
## VIII.1.2. La nature de l'eau adsorbée : les profils spectraux

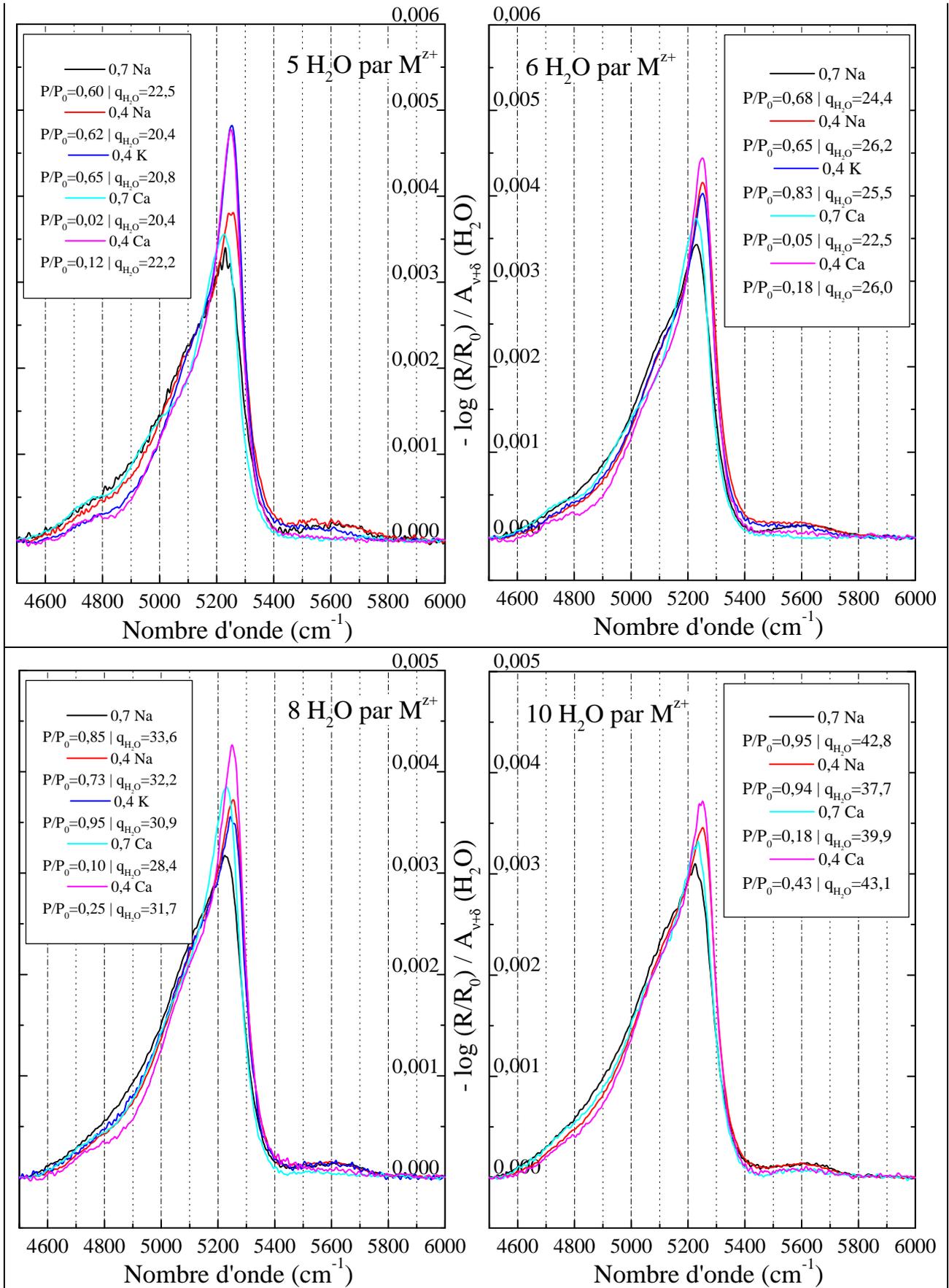
La nature de l'eau adsorbée est une information contenue dans les spectres. Les informations spectrales peuvent être nombreuses :

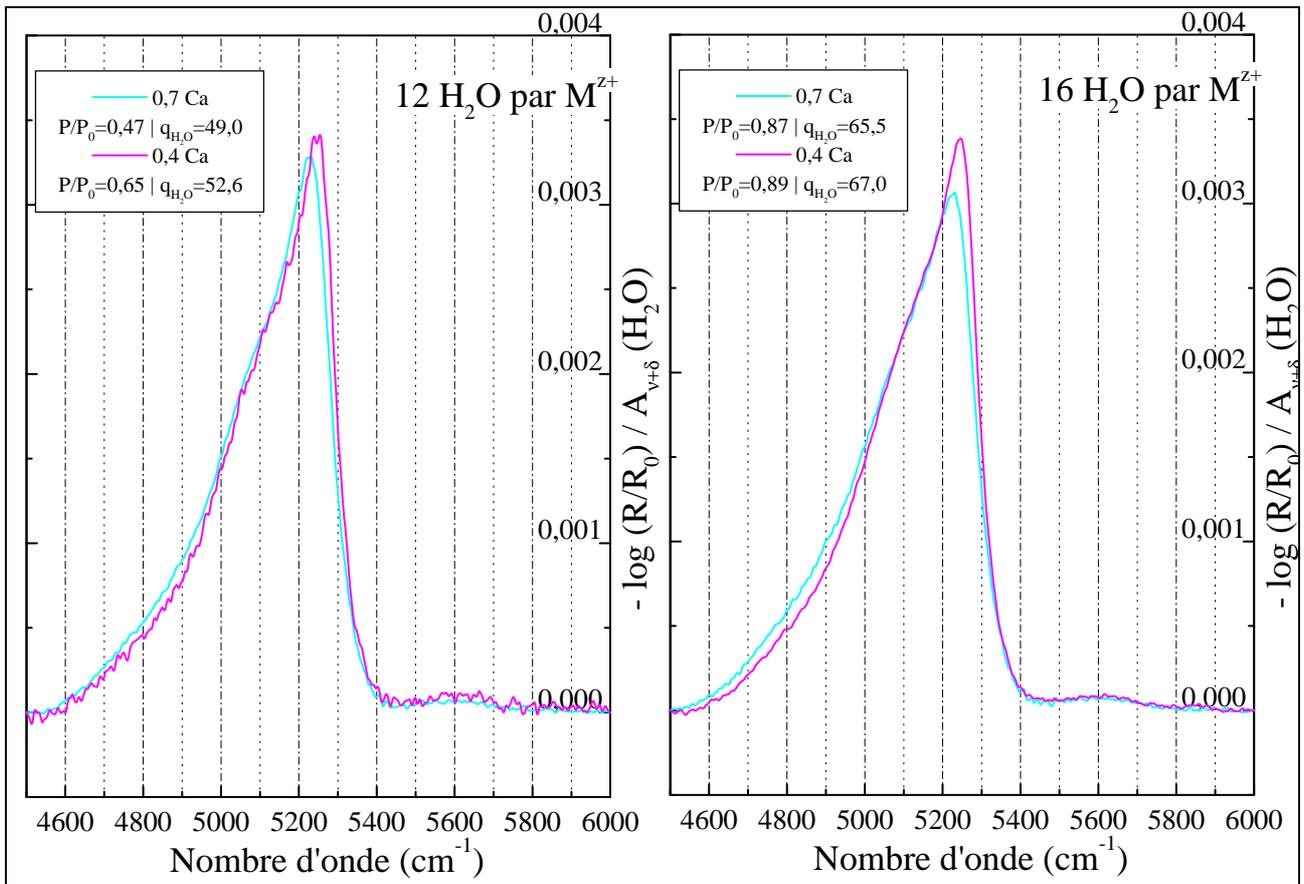
- le nombre d'onde traduit, de manière simplifiée, l'intensité de l'engagement de l'hydroxyle dans une liaison hydrogène, plus forte à bas nombre d'onde,
- la largeur à mi-hauteur renseigne sur la répartition de la population. Mieux elle est définie, plus la bande est fine,
- un ensemble de plusieurs bandes peut conduire à la connaissance de l'environnement des molécules d'eau, donnant une idée de la structure,

La Figure VIII.-3 compare 6 échantillons (charges 0,4 et 0,7 et cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) pour 10 quantités d'eau différentes. A titre d'exemple, intéressons-nous à la quantité de 2 molécules d'eau par cation. Les spectres étant normés sur l'aire du massif, plus l'intensité du maximum est grande, plus ce massif est fin. Nous pouvons classer les différents échantillons, du massif le plus fin au plus large : 0,4 Na ; 0,4 K ; 0,4 Ca ; 0,7 Na ; 0,7 K ; 0,7 Ca. Nous pouvons en déduire que, à même charge, le profil du spectre des modes de l'eau est mieux défini lorsque l'eau est sorbée sur  $\text{Na}^+$  que sur  $\text{K}^+$  et que sur  $\text{Ca}^{2+}$ . Dans tous les cas, il est envisageable qu'il existe plusieurs structures, chacune de ces structures pouvant être très bien définies. Pour un même cation, l'augmentation de la charge conduit à une structure moins bien définie probablement à cause de la proximité entre les clusters d'eau autour des cations, comme déjà annoncé précédemment. Nous pouvons également comparer les nombres d'onde des maxima d'intensité. Ces derniers suivent la même tendance que les largeurs des massifs. Ainsi, l'eau adsorbée dans le cas de l'échantillon 0,4 Na est moins engagée dans des liaisons hydrogène que celle de l'échantillon 0,7 Na ou 0,7 Ca. L'augmentation de la charge a comme effet de rapprocher les sites d'adsorption et, donc, d'augmenter les possibilités d'interaction des molécules d'eau entre elles.

A partir de ces spectres, il est possible d'effectuer de très nombreuses comparaisons. Cette étude se révèle fastidieuse d'autant plus si nous désirons atteindre les effets de la variation de  $P/P_0$  notamment. Plusieurs comparaisons sont en effet possibles : en fonction de l'humidité relative, de la quantité d'eau absolue ou de la quantité d'eau par cation et en fonction des échantillons (charge et cation). Nous perdons à nouveau la relation structure – quantité d'eau.







**Figure VIII.-3 : spectres des combinaisons de l'eau des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en fonction du nombre de molécules d'eau par cation M<sup>Z+</sup>.  
Normation des spectres par rapport à la quantité d'eau.**

## VIII.2. A la recherche d'une méthode de quantification en différents types d'eau

L'idée qui domine ce chapitre est de quantifier et qualifier l'eau en même temps afin d'extraire l'influence de la charge et de la nature du cation sur l'eau. L'effet de ces différents paramètres sera d'autant plus évident que nous ferons figurer type et quantité d'eau pour tous les échantillons. Il nous faut donc trouver une méthode de traitement des données permettant une représentation simple des informations tant quantitatives que qualitatives contenues dans les spectres.

### VIII.2.1. Essais de méthodes existantes

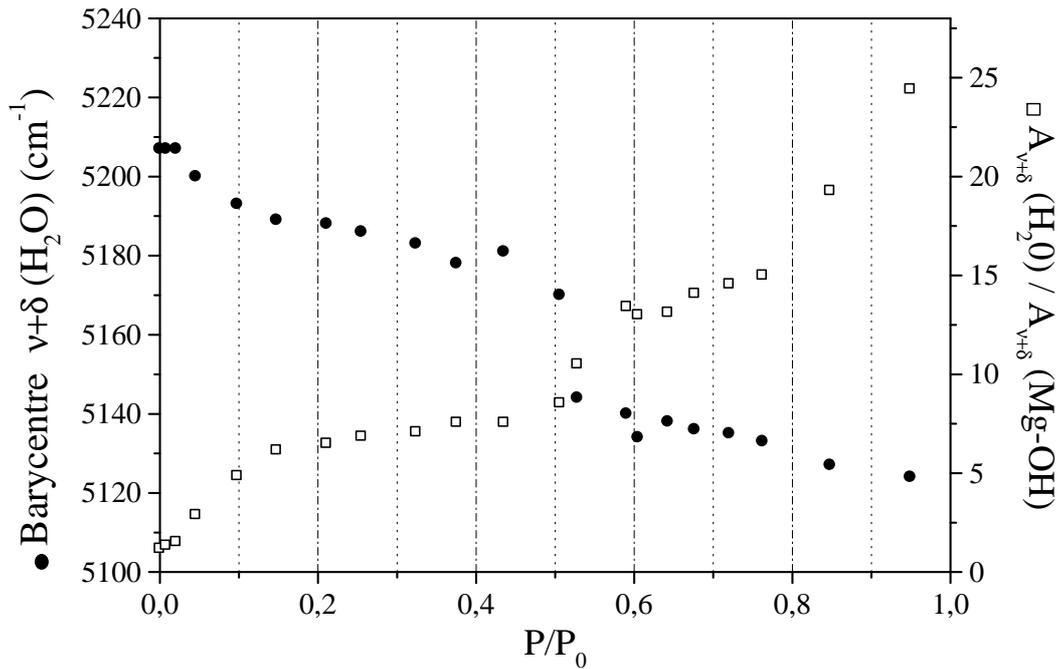
Il nous faut suivre l'évolution des profils de différents types de molécules d'eau. Suivant cette idée, nous avons décidé d'essayer des méthodes de traitements de données souvent employées pour résoudre des spectres.

La décomposition des spectres en plusieurs bandes s'est révélée très rapidement inadaptée ; une décomposition est toujours possible mais le nombre de bandes et la manière de fixer ou de laisser évoluer les paramètres de médiane et de largeur à mi-hauteur nous échappent. Les raisons principales sont que les bandes qui constituent le massif de combinaison de l'eau sont larges et que leur évolution est très progressive.

Puis, nous avons testé des méthodes classiques de résolution de courbes comme SIMPLISMA ou OPA ou ALS (respectivement, Windig and Guilment, 1991 ; Sanchez *et al.*, 1996 ; de Juan *et al.*, 1997). Ces différentes méthodes reposent notamment sur la recherche de variables pures et/ou de dissimilarités ("dissimilarity") des spectres. Là encore, les évolutions trop progressives d'espèces largement distribuées entachent fortement d'erreur les résultats.

Ces échecs ne sont pas totalement surprenant ; le système argile – eau est complexe et recèle de très nombreuses interactions : eau/eau, eau/cations, eau/argile et cations/argile. Par exemple, l'ajout d'une nouvelle molécule d'eau perturbe nécessairement le site d'adsorption et son environnement. Ainsi, les composantes spectrales de l'état initial sont modifiées en plus de l'ajout de composantes relatives à la molécule supplémentaire. Suivant ce schéma, des composantes négatives apparaissent lors des différences successives spectre à spectre et, dans les méthodes de résolution de courbes, ceci peut conduire à des indéterminations. Les spectres peuvent être considérés comme la convolution de plusieurs paramètres comme la densité de l'eau, le force ionique du milieu, la distribution des liaisons hydrogène, ... et non pas considérés simplement comme la somme de plusieurs spectres indépendants.

Par conséquent, nous ne chercherons pas à extraire des spectres d'espèces d'eau. Tous les paramètres précédemment énoncés (densité et environnement des molécules d'eau) ont



**Figure VIII.-4 : évolution du barycentre et de la valeur intégrée de la bande de combinaison de l'eau sur la saponite 0,7 Na en fonction de  $P/P_0$  : représentation qualitative et quantitative de l'eau adsorbée.**

pour conséquence de modifier la force des liaisons hydrogène et de provoquer un déplacement de l'absorption vers les bas nombres d'onde. La relation intensité des liaisons hydrogène – déplacement en nombre d'onde est constatée depuis longtemps (références à l'intérieur de Joesten and Schaad, 1974). Dans notre cas, la complexité du massif de combinaison de l'eau ne permet pas de pointer en nombre d'onde les différentes composantes. Nous avons alors considéré le centre de gravité du massif de combinaison comme un paramètre regroupant les épaules, les largeurs de bande, les glissements en nombre d'onde, l'existence de plusieurs composantes pour un même type d'eau, etc. . Le centre de gravité s'obtient aisément par l'intégration du massif de combinaison et permet de qualifier la distribution des molécules d'eau en mesurant le déplacement des profils en nombre d'onde.

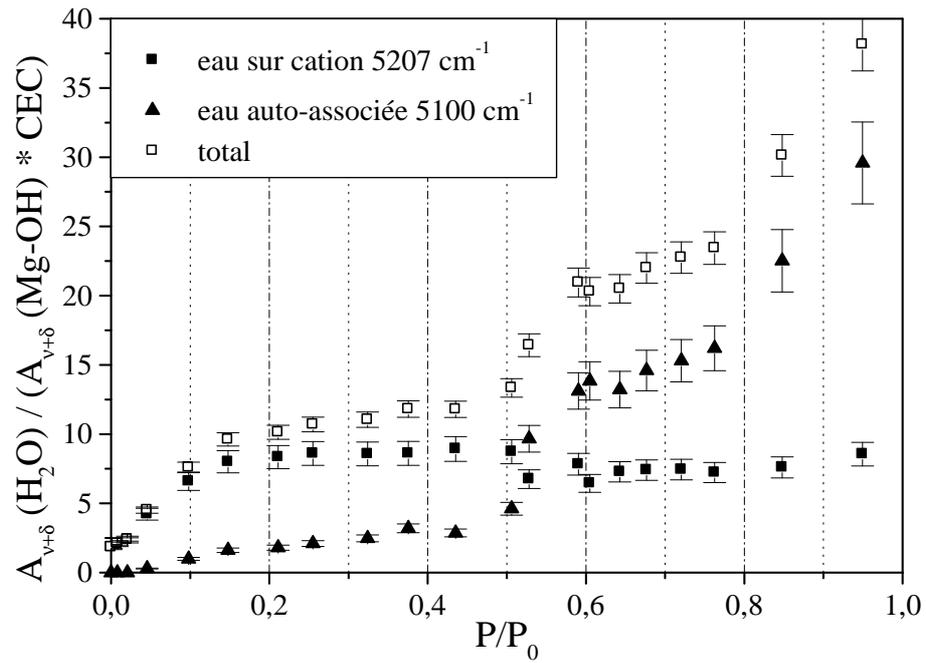
### VIII.2.2. Evolution des barycentres

La Figure VIII.-4 présente pour la première fois de manière simultanée la quantité d'eau et des informations sur la structure de cette eau en fonction de  $P/P_0$ , sur la saponite 0,7 Na. Le barycentre du massif de combinaison de l'eau diminue lorsque  $P/P_0$  augmente, en suivant une tendance inverse à la quantité d'eau. Il est à noter que les variations les plus marquées tant de la quantité d'eau que du barycentre ont lieu de 0 à 0,15 et autour de 0,55 en  $P/P_0$ . En rappelant que ces valeurs correspondent respectivement à la sortie du cation et au passage d'un réseau bi-dimensionnel à un réseau tri-dimensionnel d'eau, l'évolution du barycentre traduit bien le changement de nature de l'eau dans ces domaines de  $P/P_0$  compte tenu de la modification brutale de l'environnement des molécules d'eau.

### VIII.2.3. Séparation en deux populations

La diminution du barycentre traduit le glissement du massif vers les bas nombres d'onde conséquence de l'apparition d'espèces à bas nombre d'onde et/ou de la disparition d'espèces à haut nombre d'onde. Du point de vue de la population totale en eau, la diminution du barycentre est interprétée comme l'augmentation des interactions de type liaison hydrogène subies par les molécules d'eau.

Sur les systèmes saponite - eau que nous étudions, nous avons retenu comme valeur minimum  $5100 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'eau adsorbée aux valeurs de  $P/P_0$  proches de 1. Il s'agit de l'eau adsorbée dans les pores interparticulaires. Notons que cette valeur est inférieure à celle mesurée sur de l'eau liquide ; ceci est la conséquence du confinement de l'eau et/ou d'une force ionique élevée. La valeur maximum du barycentre est celle correspondant aux toutes premières molécules d'eau présentes après dégazage ; pour la saponite 0,7 Na, la valeur



**Figure VIII-5 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge de la saponite 0,7 Na. Présentation de l'eau totale et de la répartition en eau sur cation et auto-associée.**

mesurée est  $5207 \text{ cm}^{-1}$ . Pour simplifier la suite des discussions, nous avons décidé de qualifier l'eau pour chaque valeur limite de barycentre de la manière suivante :

- $5100 \text{ cm}^{-1}$  : eau auto-associée,
- $\sim 5200 \text{ cm}^{-1}$  : eau sur cation.

En considérant alors ces deux types limites d'eau, il est possible de partager la quantité d'eau totale en eau auto-associée et en eau sur cation. Par cette méthode, sur la même figure, la quantité et une estimation de la répartition de l'eau en deux types peuvent être présentées en fonction de  $P/P_0$ .

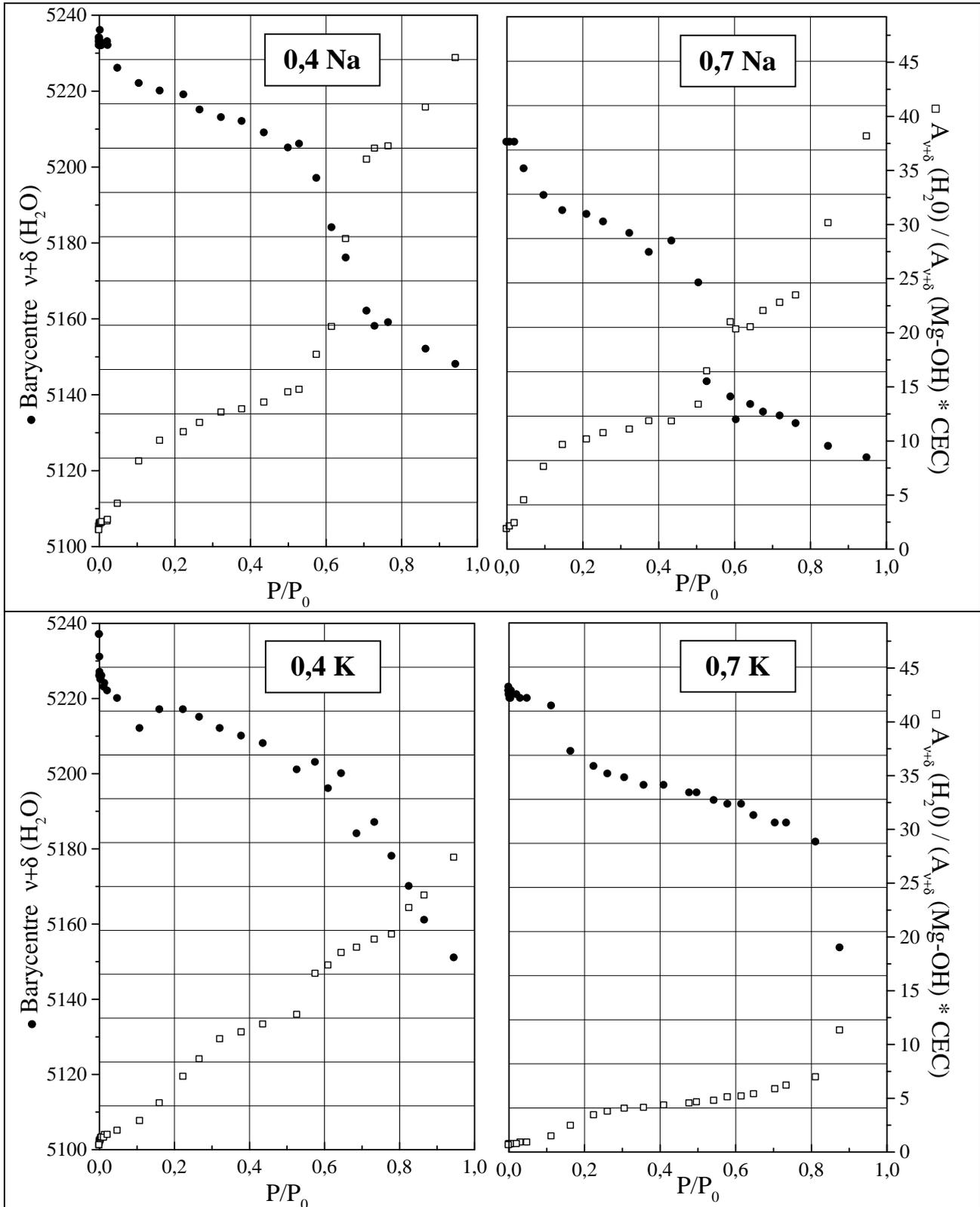
La Figure VIII.-5 présente ces résultats sur la saponite 0,7 Na. L'eau sur cation est celle qui domine jusque 0,55 en  $P/P_0$ . De l'eau s'adsorbe sur les cations jusque 0,15 en  $P/P_0$ , valeur à laquelle les cations sont sortis des cavités ditrigonales. La quantité d'eau sur cation reste alors constante tandis que celle de l'eau auto-associée qui correspond à l'eau s'adsorbant sur l'eau des cations augmente progressivement. A  $P/P_0=0,55$ , le passage à un réseau tri-dimensionnel de l'eau provoque la déstructuration de l'eau autour des cations ; la quantité d'eau sur cation diminue alors au profit de l'eau auto-associée. A des  $P/P_0$  supérieurs, la quantité d'eau sur les cations reste constante et l'eau qui s'adsorbe dans ce domaine est de l'eau auto-associée. Le changement de pente sur l'isotherme relative à cette dernière correspond à l'apparition d'eau porale, vers  $P/P_0=0,75$ .

### VIII.3. Comparaison des isothermes en utilisant la méthode des barycentres

#### VIII.3.1. Relation structure – quantité d'eau

La Figure VIII.-6 permet de comparer les évolutions du barycentre et de la valeur intégrée du massif de combinaison de l'eau en fonction de  $P/P_0$  pour les 6 échantillons de saponite suivants : 0,4 Na, 0,7Na, 0,4 K, 0,7 K, 0,4 Ca et 0,7 Ca. Le but de ce paragraphe n'est pas d'analyser chaque échantillon individuellement mais plutôt de permettre de dégager des tendances concernant les états de l'eau en fonction du cation, de la charge et de l'humidité relative.

Pour un même cation, l'augmentation de la charge a pour effet de décaler les valeurs du barycentre vers les bas nombres d'onde tout au long de l'isotherme. Ceci traduit l'effet expliqué en V.4.1. concernant l'impact de la densité des cations sur le spectre de l'eau : une augmentation de la densité des cations se traduit spectralement par un déplacement des combinaisons de l'eau vers les bas nombres. Il apparaît également que l'écart entre la valeur du barycentre à  $P/P_0=0$  et à  $P/P_0\sim 1$  est plus faible pour les hautes charges. Ceci s'explique par



**Figure VIII.-6 : évolution du barycentre et de la valeur intégrée de la bande de combinaison de l'eau sur les saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en fonction de P/P0 : représentation qualitative et quantitative de l'eau adsorbée.**

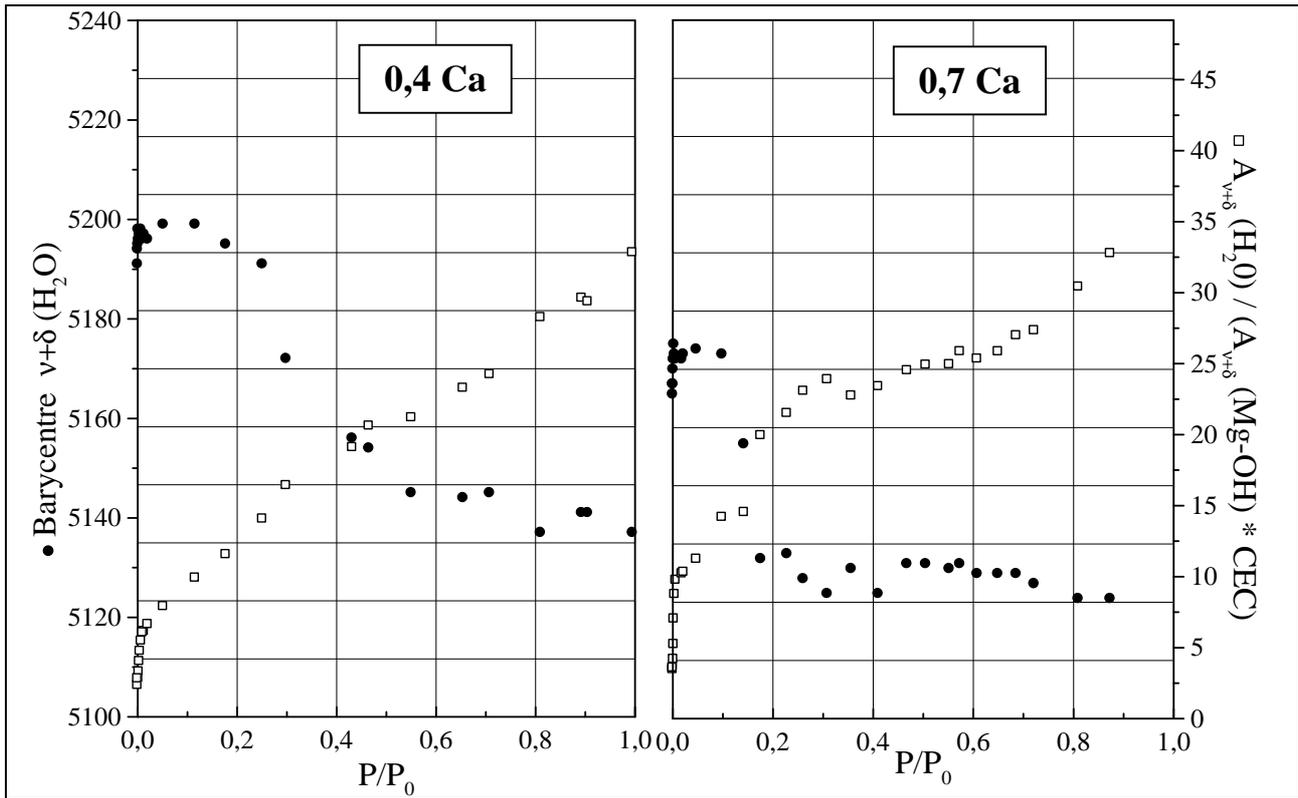


Figure VIII.-6 : évolution du barycentre et de la valeur intégrée de la bande de combinaison de l'eau sur les saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en fonction de  $P/P_0$  : représentation qualitative et quantitative de l'eau adsorbée.

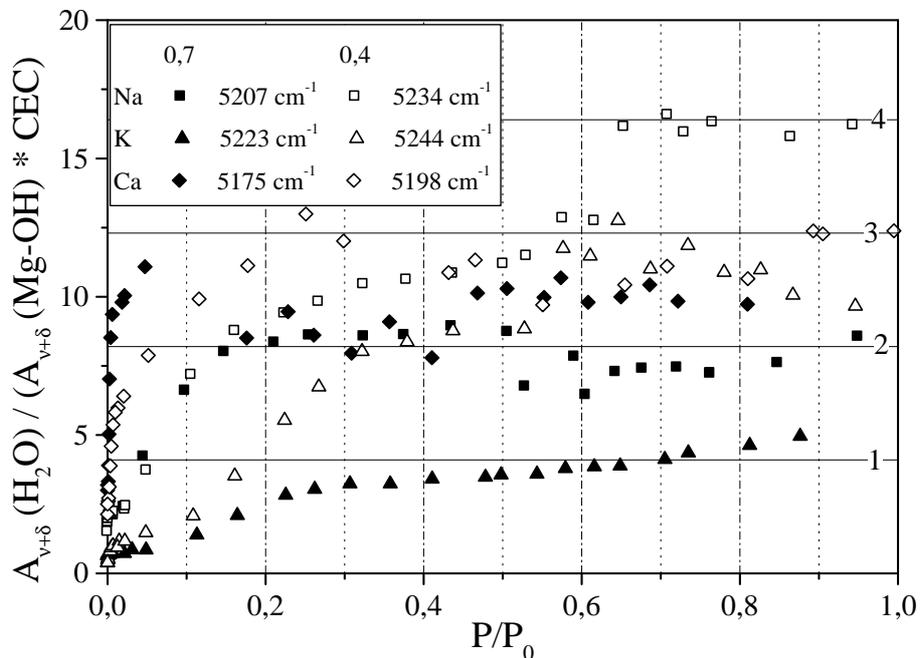
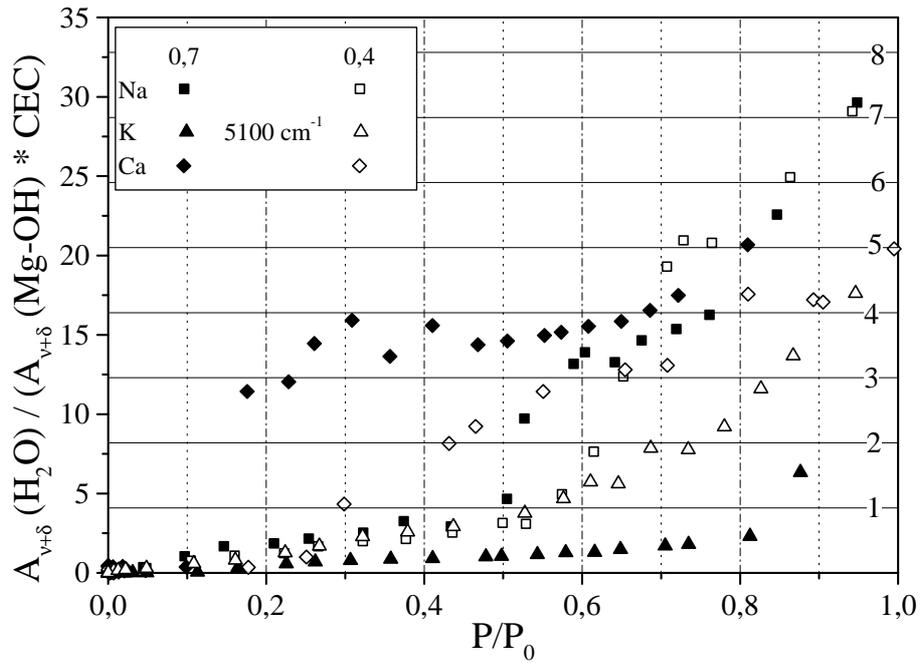


Figure VIII.-7 : comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau sur les cations obtenues par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en quantité normée par rapport aux cations. Les nombres d'onde figurant dans l'encart de la légende correspondent aux valeurs maximales du barycentre nécessaires à la séparation en deux populations présentée en VIII.2.3.



**Figure VIII-8 : comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau auto-associée obtenues par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en quantité normée par rapport aux cations. Le nombre d'onde  $5100\text{ cm}^{-1}$  figurant dans l'encart de la légende correspond à la valeur minimale du barycentre nécessaire à la séparation en deux populations présentée en VIII.2.3.**

la dilution des cations lorsque  $P/P_0$  augmente. A partir du Tableau V.-5, nous pouvons observer que la différence des concentrations en sodium entre les charges 0,4, 0,5 et 0,7 diminue lorsque  $P/P_0$  augmente. La dilution nivelle les écarts en concentration et, par conséquent, les différences spectrales.

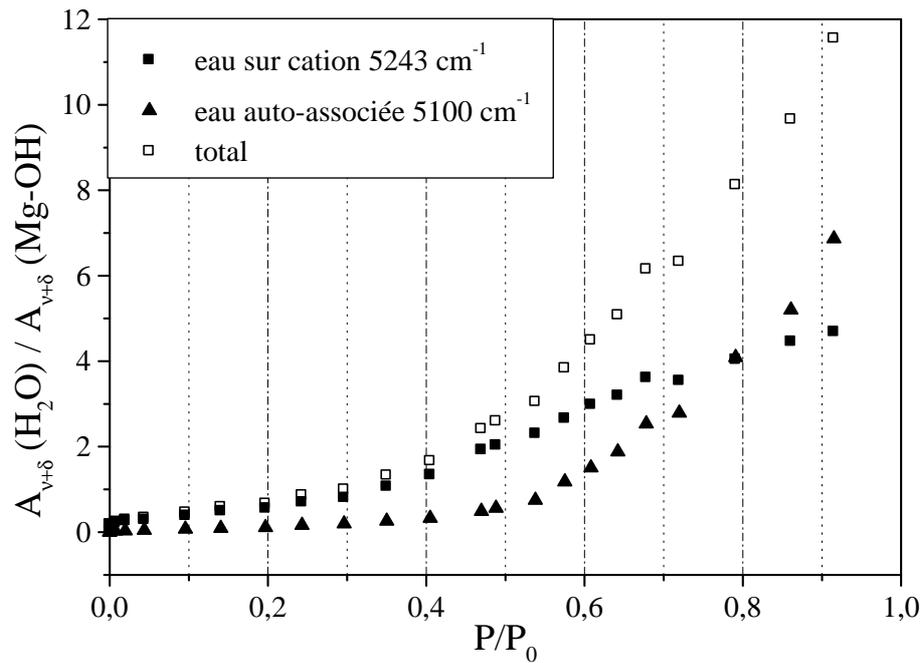
La comparaison entre cations pour une même charge est délicate. D'une part, le comportement des saponites calciques n'a pas été étudié en terme de mécanisme d'hydratation et la localisation du calcium dans l'espace interfoliaire nous est inconnue. D'autre part, la saponite 0,7 K a un comportement vis-à-vis de l'hydratation très différent des autres échantillons car le potassium semble figé à proximité de sa cavité ditrigonale. Dégager une tendance à partir de l'évolution des barycentres concernant l'influence du cation sur la nature même de l'eau est difficile. Cependant, nous donnerons des informations quantitatives dans la suite de ce chapitre (VIII.3.2).

Nous pouvons constater que, pour tous ces échantillons, lorsque la variation de la quantité d'eau est brutale, celle du barycentre l'est également. Cela confirme que chaque molécule d'eau adsorbée interagit avec celles déjà présentes. Les saponites 0,7 K, 0,4 Ca et 0,7 Ca présentent tout de même la particularité d'avoir des zones de  $P/P_0$  où le barycentre est constant alors que la quantité d'eau augmente. Dans ces gammes de  $P/P_0$ , une même famille de molécules d'eau s'adsorbe sans interagir différemment entre elles et avec les précédentes. Ce phénomène, lorsqu'il a lieu aux faibles valeurs de  $P/P_0$ , peut s'expliquer à la fois par la faible concentration des molécules d'eau et par la dispersion des sites d'adsorption. Ensuite, aux valeurs de  $P/P_0$  plus élevées, seuls les échantillons calciques présentent cette particularité. Une explication est que, sur ces échantillons, la quantité d'eau est déjà élevée à  $P/P_0=0,4$ , et les cations sont déjà suffisamment dilués pour que toutes les molécules rajoutées soient du même type.

Notons enfin que les variations les plus marquées tant de la quantité d'eau que du barycentre ont lieu à la sortie du cation (si elle a lieu) et au passage d'un réseau bi-dimensionnel à un réseau tri-dimensionnel d'eau. Ce changement s'accompagne d'une modification de la nature de l'eau, le barycentre diminuant brutalement. En général, une forte augmentation de la quantité d'eau s'accompagne d'une chute du barycentre d'où la mise en évidence de l'existence de la relation structure – quantité d'eau.

### VIII.3.2. Comparaison des évolutions en deux types d'eau en fonction de $P/P_0$

Les Figure VIII.-7 et Figure VIII.-8 comparent respectivement les quantités d'eau sur les cations et d'eau auto-associée selon la méthode présentée en VIII.2.3 sur les six échantillons précédemment analysés, en fonction de  $P/P_0$ .



**Figure VIII-9 : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge de la bentonite MX-80. Présentation de l'eau totale et de la répartition en eau sur cation et auto-associée.**

La Figure VIII.-7 fait apparaître une augmentation plus ou moins brutale en fonction des échantillons de la quantité d'eau par cation, de la valeur initiale à 2 à 3 molécules. Cette valeur est atteinte pour tous les échantillons à  $P/P_0=0,3$  (où avant), sauf pour la saponite 0,7 K à cause de l'absence de sortie du cation dans l'espace interfoliaire. La valeur élevée de quatre molécules d'eau sur le sodium de l'échantillon 0,4 Na n'est pas expliquée tout comme les faibles fluctuations des quantités d'eau adsorbée après 0,5 en  $P/P_0$ . Nous pouvons évoquer les interactions avec les molécules d'eau de l'autre type (eau auto-associée) qui peuvent provoquer soit un échange soit une modification de l'organisation de l'eau des cations. A l'échelle de temps des analyses infrarouge ( $10^{-13}$  s), il est possible que des échanges longs entre les deux types d'eau évoqués au chapitre II soient perçus comme un troisième type d'eau au profil spectral intermédiaire : au moment de la « photographie infrarouge », une molécule d'eau parmi les trois est en cours d'échange avec une de l'autre type.

La Figure VIII.-8 superpose les isothermes correspondant à l'eau auto-associée. Il apparaît nettement que cette eau devient très importante en quantité dès 0,2 en  $P/P_0$  pour la saponite 0,7 Ca. En revanche, ce type d'eau reste très minoritaire pour la saponite 0,7 K jusqu'à 0,9 en  $P/P_0$  et minoritaire jusqu'à 0,8 pour la saponite 0,4 K. Pour les autres échantillons, des valeurs de  $P/P_0$  comprises entre 0,5 et 0,6 correspondent à la phase d'augmentation forte de la quantité d'eau auto-associée.

Suite à ces constatations, parmi les six échantillons analysés, tous adsorbent autour de trois molécules d'eau sur le cation dès 0,3 en  $P/P_0$ , à l'exception de la saponite 0,7 K. L'évolution de ce type d'eau en fonction de l'humidité relative est très comparable d'un type de cation à l'autre et d'une charge à l'autre. En revanche, la quantité d'eau auto-associée, type le plus proche de l'eau liquide, présente des évolutions très différentes d'un échantillon à l'autre. Pour résumer les tendances présentées par la Figure VIII.-8, le long de l'isotherme, la quantité de ce type d'eau suit, dans l'ordre croissant, K, Na et Ca pour les cations et 0,4 et 0,7 pour les charges (à l'exception de 0,7 K). Par exemple, l'eau auto-associée est plus abondante dans le cas de la saponite 0,7 Ca que de la saponite 0,4 K.

#### VIII.4. Application à la bentonite MX-80

La Figure VIII.-9 compare les trois isothermes en eau totale, sur cation et auto-associée selon les critères présentés en VIII.2.3. La quantité d'eau auto-associée reste quasiment nulle jusqu'à  $P/P_0=0,5$ . Aux valeurs d'humidité relative plus élevées, c'est essentiellement ce type d'eau qui est ajouté. La quantité d'eau sur cation représente la proportion la plus importante de l'eau totale jusqu'à 0,7 en  $P/P_0$ .

En comparaison aux saponites, l'évolution de l'eau auto-associée est très similaire tant en  $P/P_0$  qu'en quantité. En revanche, la quantité d'eau des cations ne cesse d'évoluer tout au long de l'isotherme. Cela signifie que de l'eau continue à s'adsorber sur les cations même au-delà de 0,6 en  $P/P_0$ . Ceci est attribué principalement à la nature différente de l'eau interparticulaire entre la bentonite et les saponites. La bentonite présente en effet des minéraux dans l'espace intergranulaire. Compte tenu des échanges cationiques qui ont été observés en VI.3.2.1., nous pouvons affirmer que de l'eau doit être adsorbée sur des cations en dehors de l'espace interfoliaire. Ceci explique alors l'augmentation de la quantité d'eau des cations dans des gammes de  $P/P_0$  où l'adsorption a lieu en interparticulaire.

# Conclusions et perspectives

page intentionnellement blanche

## IX. Conclusions et perspectives

### IX.1. Conclusions

Ce mémoire a été dédié à l'étude de l'hydratation des systèmes saponite,  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{z+}_{x/z}$ , et bentonite MX-80 en vue d'apporter des éléments de réponse aux préoccupations de l'Andra liées aux états de l'eau dans les formations argileuses profondes. Cette étude a été rendue possible grâce à l'acquisition de spectres de vibration, proche infrarouge et Raman, sous pression de vapeur d'eau et température contrôlées. Nous avons conçu, réalisé puis validé un dispositif expérimental au laboratoire. Les caractéristiques techniques de cet appareil original permettent des analyses dans des gammes larges de  $P/P_0$  – de  $10^{-6}$  à 0,99 – et de température – de 30°C à 80°C –. Moyennant un traitement des spectres adéquat, nous pouvons construire des isothermes d'adsorption d'eau quantitatives qui sont en parfait accord avec les techniques gravimétriques habituellement utilisées. A chaque point de l'isotherme correspond une quantité d'eau mais également un spectre contenant les informations relatives au matériau et à la nature de l'eau adsorbée. Notre dispositif permet de plus d'acquérir des résultats dans des domaines de température proche de 100°C qui sont rarement sondés par les méthodes gravimétriques.  $\text{H}_2\text{O}$  n'est pas le seul adsorbat possible ; nous avons également effectué des mesures avec  $\text{D}_2\text{O}$  sachant que d'autres adsorbats sont envisageables.

L'étude concomitante des spectres de vibration et une approche pluridisciplinaire originale (Diffraction de Rayons X et de neutrons, Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée, gravimétrie d'adsorption d'eau et simulations Grand Canonique Monte Carlo) permet de décrire les mécanismes de l'hydratation ainsi que la localisation et l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des saponites. Grâce à la diversité des échantillons synthétiques – deux charges ( $x=0,4$  ou  $0,7$ ) et trois cations compensateurs ( $\text{M}^{z+}_{x/z}=\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) –, l'influence des paramètres charge et nature du cation compensateur est établie sur l'hydratation : le cation se révèle être l'acteur principal de la structuration de l'eau dans l'espace interfoliaire et, par conséquent, du gonflement ; par exemple, le potassium  $\text{K}^+$  s'avère très difficile à extraire de sa cavité ditrigonale lors de l'hydratation, à tel point que, pour la charge  $x=0,7$ , il reste localisé au niveau de la substitution au-delà de  $P/P_0=0,90$ . La conséquence directe sur la quantité d'eau adsorbée est que, à  $P/P_0=0,40$  par exemple, la saponite 0,7 K adsorbe quatre fois moins de molécules d'eau que le même échantillon échangé au sodium. Notons qu'aucune molécule d'eau n'est adsorbée sur les feuillets (si ce n'est une part infime à l'extérieur des particules). Ces derniers apparaissent comme des surfaces hydrophobes dans un milieu très hydrophile : c'est le cation qui est le site préférentiel d'adsorption puis, les molécules d'eau suivantes s'adsorbent sur les molécules des cations.

Ensuite, l'étude de l'effet de la température sur l'hydratation des saponites sodiques tend à montrer que le film d'eau interfoliaire reste structuré en deux dimensions jusqu'à plus de 95% d'humidité relative à 80°C alors que le passage à un réseau tridimensionnel est observé dès 60% d'humidité relative à 30°C. Une autre conséquence est qu'à  $P/P_0=0,80$ , la quantité d'eau adsorbée par un même échantillon est trois fois plus grande à 30°C qu'à 80°C.

Après avoir extrait les mécanismes et les paramètres principaux de l'hydratation des saponites, l'étude est étendue à l'hydratation d'une argile méthodologique de l'Andra, la bentonite MX80. L'accent est mis sur l'importance des phases minérales accessoires de cette argile naturelle qui représentent environ 20% en masse. Notamment, la composition en cations de l'espace interfoliaire n'est pas à l'équilibre avec les minéraux extérieurs aux particules de smectite ; un enrichissement de l'espace interfoliaire en cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$  et/ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) est mis en évidence en présence de vapeur d'eau. Les phases accessoires modifient également la porosité intergranulaire et, par conséquent, la quantité d'eau adsorbée à des  $P/P_0$  supérieurs à 0,80 varie entre la phase smectique et la bentonite.

Enfin, l'acquisition de nombreux spectres de l'eau a nécessité le développement d'une méthode simple de traitement des profils spectraux. Reposant sur la mesure du barycentre du massif d'absorption des combinaisons de l'eau, elle permet de différencier deux types d'eau tout en les quantifiant ; de l'eau adsorbée sur les cations à haut nombre d'onde et de l'eau engagée dans un réseau de liaisons hydrogène appelée eau auto-associée (spectralement proche de l'eau liquide), à plus bas nombre d'onde. Pour les saponites, il apparaît que, jusqu'aux alentours de 0,6 en  $P/P_0$ , c'est l'eau des cations qui est majoritaire. Au-delà, l'eau auto-associée augmente fortement jusqu'à devenir prédominante, la quantité d'eau sur les cations restant quasi-constante. Parmi les six échantillons analysés, tous adsorbent autour de trois molécules d'eau sur le cation dès 0,3 en  $P/P_0$ , à l'exception de la saponite 0,7 K. La nature du cation n'influence que très peu la quantité de ce type d'eau. En revanche, la quantité d'eau auto-associée, type le plus proche de l'eau liquide, présente des évolutions très différentes d'un échantillon à l'autre. Pour résumer les tendances, la quantité de ce type d'eau suit, dans l'ordre croissant, K, Na et Ca pour les cations et 0,4 et 0,7 pour les charges (à l'exception de 0,7 K). Par exemple, l'eau auto-associée est plus abondante dans le cas de la saponite 0,7 Ca que de la saponite 0,4 K. L'application de cette méthode à l'analyse de l'eau de la bentonite révèle une évolution de la quantité d'eau auto-associée très similaire tant en  $P/P_0$  qu'en quantité par rapport aux saponites. En revanche, la quantité d'eau des cations ne cesse d'évoluer tout au long de l'isotherme : il s'agit de molécules d'eau qui s'adsorbent sur les cations des minéraux accessoires, dans la porosité intergranulaire. Nous apportons également des éléments permettant de clarifier les notions d'« eau libre » et d'« eau liée » couramment employées au sujet des états de l'eau. Les techniques d'investigation que nous employons permettent d'obtenir des

informations à des échelles de temps très courtes (autour de  $10^{-13}$  s). Les types d'eau que nous distinguons correspondent à de l'eau liée aux cations et des molécules d'eau formant un réseau de liaisons hydrogène proche de celui de l'eau liquide. Il est tout à fait raisonnable de penser qu'il existe des échanges entre les deux types de molécules d'eau, que l'eau des cations est immobilisée par ces derniers (le cation peut toutefois être mobile) et que l'eau auto-associée doit être relativement mobile.

## IX.2. Perspectives

Ces travaux ne permettent pas de faire correspondre des valeurs chiffrées aux types « eau libre » / « eau liée ». Nous montrons que le système eau – argile est complexe et que la description précise de l'eau nécessite aussi une connaissance du matériau : eau et argile sont indissociables. La caractérisation fine de ce système demande une approche pluridisciplinaire. De même, nous ne pouvons envisager la mobilité de l'eau sans envisager celle des cations, et réciproquement. Il faut alors s'intéresser à la mobilité d'un cluster constitué d'un cation et de molécules d'eau (environ 3) confiné entre deux feuillets hydrophobes contenant de l'eau auto-associée. La clé du problème est de trouver quel est le moteur du déplacement du cation : est-ce l'eau directement liée au cation ou celle extérieure ? Est-ce l'échange des molécules d'eau entre elles qui permet, de proche en proche, d'induire un mouvement translatore du cation ? Autant de questions qui peuvent trouver des réponses dans d'autres expérimentations mais également dans les résultats que nous possédons déjà. Des travaux antérieurs montrent que les spectres de vibration contiennent des informations de dynamique, notamment par l'analyse de la largeur des signaux. Dans notre cas, les signaux sont tellement larges que nous avons des difficultés à les résoudre. Mesurer des largeurs et en déduire des facteurs dynamiques apparaît hasardeux ! Il faut alors se tourner vers les techniques spectroscopiques résolues en temps, la relaxométrie nucléaire, la diffusion de neutrons, la diélectricité, la dynamique moléculaire, etc. .

Nous avons montré que la nature du cation conditionne très fortement l'hydratation : le rayon ionique ainsi que la charge sont les paramètres pertinents à étudier. Ainsi, dans la problématique de migration de cations dans l'espace interfoliaire, l'acquisition de données sur différents cations compensateurs doit permettre d'extraire l'influence du ratio taille sur charge sur l'hydratation.

L'étude de la bentonite met en avant l'importance des phases accessoires sur les phénomènes d'hydratation ; il serait intéressant de connaître à partir de quelle valeur de  $P/P_0$

l'échange cationique s'effectue entre l'interfoliaire et l'intergranulaire. Nous pourrions envisager des systèmes saponite – minéraux en faisant également varier la température et la solubilité des cations contenus dans les minéraux. Cela permettrait de répondre à des questions du type : est-ce que le fer contenu dans l'ankérite migre dans l'espace interfoliaire à 50 % d'humidité relative ? Les minéraux accessoires peuvent également participer à la modification des propriétés d'hydratation simplement par le changement de la porosité intergranulaire : des mélanges saponite – silice peuvent être envisagés.

L'étude de l'hydratation des saponites sodiques à 80°C s'ouvre sur un domaine non abordé dans ce travail, celui de la thermodynamique. Le dispositif expérimental que nous possédons à la fin de cette thèse nous permet d'envisager plusieurs températures d'analyse. D'autres acquisitions sont également indispensables comme celles par diffraction de rayons X. La simulation GCMC devrait certainement nous apporter des informations sur l'influence de la température. L'élévation de température est de 50°C ce qui représente une augmentation d'à peine 16 % de la température absolue. Et pourtant, les effets sur la quantité d'eau adsorbée sont spectaculaires !

## Références bibliographiques

page intentionnellement blanche

## X. Références bibliographiques

- Adams, D. J.** Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Molecular Physics*, **5**, 1241-1252. 1974.
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J.** Computer simulation of liquids. Clarendon Press: Oxford. 1994
- Alvarez F., Alegria, A., Colmenero, J., Alberdi, J. M., Frick, B.** Dynamics of the alpha relaxation of a glass-forming polymeric system: dielectric, mechanical, nuclear-magnetic-resonance, and neutron-scattering studies. *Physical Review B*, **44**(14), 7321-7306. 1991.
- Agmon, N.** Tetrahedral displacement: the molecular mechanism behind the Debye relaxation in water. *Journal of Physical Chemistry*, **100**(3), 1072-1080, 1996.
- Asbury, J. B., Steinel, T., Stromberg, C., Corcelli, S. A., Lawrence, C. P., Skinner, J. L., Fayer, M. D.** Water dynamics: vibrational echo correlation spectroscopy and comparison to molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry A*, **108**(7), 1107-1119. 2004.
- Ayers, G. P. and Pullin, A. D. E.** The IR spectra of matrix isolated water species. I. Assignment of bands to water, water-d<sub>2</sub>, and water-d<sub>1</sub> dimer species in argon matrixes. *Spectrochimica Acta A*, **32A**(10), 1629-1639. 1976.
- Baldelli, S., Schnitzer, C., Campbell, D. J., Shultz M. J.** Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and alkali metal SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> salt solutions on surface water molecules using sum frequency generation. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 2789-2795. 1999.
- Bellissent-Funel, M. C., Chen, S. H., Zanotti, J. M.** Single particle dynamics of water molecules in confined space. *Physical Review E*, **51**, 4558-4569. 1995.
- Benedict, W. S., Gailar, N., Plyler, E. K.** Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *Journal of Chemical Physics*, **24**, 1139-1165. 1956.
- Bérend I.** Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 1991.
- Bergaoui, L., Lambert, J.-F., Franck, R., Suquet, H. and Robert, J.-L.** Al-pillared saponites. Part 3. Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties. *Journal of the chemical society, Faraday Transactions*, **91**(14), 2229-2239. 1995.
- Bernal, D. and Fowler, R. H.** A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *Journal of Chemical Physics*, **1**, 515-548. 1933.
- Bertie, J. E., Ahmed, M. K., Eysel, H. H.** Infrared intensities of liquids. 5. Optical and dielectric constants, integrated intensities, and dipole moment derivatives of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at 22°C. *Journal of Physical Chemistry*, **93**, 2210-2218. 1989.
- Bertie, J. E., Apelblat, Y.** Infrared intensities of liquids XIX: a simple and effective method for calculation of infrared optical constant spectra of liquids from transmission measurements. *Applied Spectroscopy*, **50**(8), 1039-1046. 1996.

- Bertie, J.E., Lan, Z.** Infrared intensities of liquids XX: the intensity of OH stretching band of liquid water revisited, and the best current values of the optical constants of H<sub>2</sub>O(l) at 25°C between 15,000 and 1 cm<sup>-1</sup>. *Applied Spectroscopy*, **50**(8), 1047-1057. 1996.
- Bertolini, D., Cassettari, M., Ferrarrio, M., Grigolini, P., Salvetti, G.** Dynamical properties of hydrogen-bonded liquids. *Advances in Chemical Physics*, **62**, 277-320. 1985.
- Bihannic, I.** Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse Université d'Orléans. 1998.
- Bogdan, A., Kulmala, M. Gorbunov, B. Kruppa, A.** NMR study of phase transitions in pure water and binary H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> films adsorbed on surface of pyrogenic silica. *Journal of Colloid Interface Science*, **177**, 79-87. 1996.
- Bosio, L., Chen, S.H., Teixeira, J.** Isochoric temperature differential of the X-ray structure factor and structural rearrangements in low-temperature heavy water. *Physical Review*, **A27**, 1468-1473. 1983.
- Bosio, L., Teixeira, J., Stanley, H. E.** Enhanced density fluctuations in supercooled H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and ethanol-water solutions: evidence from small-angle X-ray scattering. *Physical Review Letters*, **46**, 597-599. 1981.
- Bounds, D. G.** A molecular dynamics study of the structure of water around the ions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cl<sup>-</sup>. *Molecular Physics*, **54**, 1335-1355. 1985.
- Bouchet, A., Meunier, A., Sardini, P.** Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. Bulletin du Centre de Recherche Elf Exploration Production, mémoire, **23**, Pau. 2000.
- Bouteiller, Y. and Perchard J.-P.** The vibrational spectrum of (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm<sup>-1</sup>. *Chemical Physics*, **305**, 1-12. 2004.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319. 1938.
- Burneau, A.** Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de l'eau en solution. Transitions vibrationnelles simultanées d'un donneur et d'un accepteur de protons. Thèse Université de Paris VI. 1973.
- Burneau, A., Barres, O., Gallas, J. P., and Lavalley, J. C.** Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water. *Langmuir*, **6**(8), 1364-1372. 1990.
- Burneau, A., Lepage, J., Maurice, G.** Porous silica-water interactions. I. Structural and dimensional changes induced by water adsorption. *Journal of Non Crystalline Solids*, **217**, 1-10. 1997.
- Burneau A.** Vibrational spectroscopies. "The surface properties of silicas". A. P. Legrand ed. Wiley, New York. 1998.

- Burneau A. and Carteret C.** Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **2**, 3217-3226. 2000.
- Cariati, F., Erre, L., Micera, G., Piu, P., Gessa, C.** Polarization of water molecules in phyllosilicates in relation to exchange cations as studied by near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **31**(2), 155-157. 1983.
- Carteret, C.** Etude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1999.
- Cases, J.-M., Bérend, I., Besson, G., François, M., Uriot, J. P., Thomas, F., Poirier, J. E.** Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir*, **8**(11), 2730-2739. 1992.
- Clarke, E. C. and Glew, D. N.** Evaluation of unbonded oxygen-hydrogen groups for water-d in liquid deuterated water from infrared absorptivity measurements. *Canadian Journal of Chemistry*, **50**(11), 1655-1665. 1972.
- Chaplin, M.** [www.sbu.ac.uk/water/index.html](http://www.sbu.ac.uk/water/index.html)
- Chen, S.H. and Teixeira, J.** Structure and dynamics of low-temperature water as studied by scattering techniques. *Advances in Chemical Physics*, **64**, 1-85. 1986.
- Chialvo, A.A., Yezdimer, E., Driesner, T., Cummings, P.T., Simonson, J.M.** The structure of water from 25°C to 457°C: comparison between neutron scattering and molecular simulation. *Journal of Chemical Physics*, **258**, 109-120. 2000.
- Cho, C. H., Urquidi, J., Gellene, G. I., Robinson, G. W.** Mixture model description of the T-, P dependence of the refractive index of water. *Journal of Chemical Physics*, **114**(7), 3157-3162. 2001.
- Cooke, P. M.** Chemical microscopy. *Analytical Chemistry*, **72**(12), 169-188. 2000.
- Coyne, L. M., Bishop, J. L., Scattergood, T., Banin, A., Carle, G., Orenberg, J.** Near-infrared correlation spectroscopy. Quantifying iron and surface water in a series of variably cation-exchanged montmorillonite clays. *ACS Symposium Series* (1989), Vol. date 1988, **415**, 407-429. 1988.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 63<sup>rd</sup> edn. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Crupi, V., Maisano, G., Majolino, D., Migliardo, P., Venuti, V.** Anharmonic effects and vibrational dynamics in H-bonded liquids by attenuated total reflectance FT-IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**(17), 3933-3939. 2000.
- Czarnecki, M. A. and Orzechowski, K.** Effect of temperature and concentration on self-association of octan-3-ol studied by vibrational spectroscopy and dielectric measurements. *Journal of Physical Chemistry A*, **107**(8), 1119-1126. 2003.
- D'Espinoze de la Caillerie, J. B., Aimeur, M. R., El Kortobi, Y., Legrand, A. P.** Water adsorption on pyrogenic silica followed by <sup>1</sup>H MAS-NMR. *Journal of Colloid Interface Science*, **194**, 434-439. 1997.

- Defontaine, G.** Synthèse et hydratation des hydroxydes lamellaires doubles : études des takovites. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 2004.
- Delville, A., Grandjean, J., Laszlo, P.** Order acquisition by clay platelets in a magnetic field. NMR study of the structure and microdynamics of the adsorbed water layer. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 1383-1392. 1991.
- Delville, A., Letellier, M.** Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous conditions: an NMR study of the clay water interface. *Langmuir*, **11**, 1361-1367. 1995.
- Delville, A.** Communication privée. Rédaction d'une publication en cours. 2004.
- Despas, C., Walcarius, A., Bessiere, J.** In situ investigation of the ionization of silica in aqueous ammonia by using a high frequency dielectric method. *Talanta*, **45**(2), 357-369. 1997.
- Despas, C., Walcarius, A., Bessiere, J.** Influence of the base size and strength on the acidic properties of silica gel and monodispersed silica beads. Interest of impedance measurements for the in situ monitoring of the ionization process. *Langmuir*, **15**(9), 3186-3196, 1999.
- Di Paolo, T., Bourderon, C., Sandorfy, C.** Model calculations on the influence of mechanical and electrical anharmonicity on infrared intensities. Relation to hydrogen bonding. *Canadian Journal of Chemistry*, **50**(19), 3161-3166. 1972.
- Dore, J.** Structural studies of water in confined geometries by neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*, **258**, 327-347. 2000.
- Dougherty, R. C. and Howard, L. N.** Equilibrium structural model of liquid water: evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *Journal of Chemical Physics*, **109**(17), 7379-7393. 1998.
- Downing, H. D. and Williams, D.** Optical constants of water in the infrared. *Journal of Geophysical Research*, **80**(12), 1656-1660. 1975.
- Drits, V. A. and Tchoubar, C.** X-Ray diffraction by disordered lamellar structure. Theory and applications to microdivided silicates and carbons. Springer-Verlag: Berlin. 1990.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J. H.** Molecular dynamics simulation of water properties using RWK2 potential: from clusters to bulk water. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **59**, 3273-3283. 1995.
- Durocher, G. and Sandorfy, C.** Anharmonicity and hydrogen bonding. II. Examples of moderately strong O...H...Y bonds. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **15**(1), 22-28. 1965.
- Eisenberg, D. and Kauzmann, W.** The structure and properties of water, Oxford University Press. 296 pages. 1969.
- Eypert-Blaison, C.** Etude des propriétés physico-chimiques de silices lamellaires synthétiques : le rôle de l'eau. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 2001.
- Farmer, V. C. and Russell, J. D.** The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta* **20**(7), 1149-1173. 1964.

- Farmer, V. C. and Mortland, M. M.** Infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite. *Journal of Chemical Society*, **A344**, 344-351. 1966.
- Farmer, V. C. and Russell, J. D.** Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Transaction Faraday Society*, **67**, 2737-2749. 1971.
- Farmer, V. C.** Mineralogical society monograph 4: the infrared spectra of minerals. Editeur: Farmer, V. C., 539 p. 1974.
- Fayer, M. D.** Ultrafast IR and Raman spectroscopy. Practical spectroscopy series volume 26, Marcel Dekker. 2001.
- Fletcher, P., Sposito, G., LeVesque, C. S.** Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: I. Binary exchange reactions. *Soil Science Society of America Journal*, **48(5)**, 1016-1021. 1984.
- Fletcher, P., Holtzclaw, K. M., Keneth, M., Jouany, C., Sposito, G., LeVesque, C. S.** Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: II. Ternary exchange reactions. *Soil Science Society of America Journal*, **48(5)**, 1022-1025. 1984.
- Frank, H. S. and Wen, W. Y.** Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discussions Faraday Society*, **24**, 133-140. 1957.
- Gibson, I. P. and Dore, J. C.** Neutron diffraction study of water. III. Structural change as a function of temperature. *Molecular Physics*, **48(5)**, 1019-1030. 1983.
- Giguère, P.A.** Bifurcated hydrogen bonds in water. *Journal of Raman Spectroscopy*, **15(5)**, 354-359. 1984.
- Grandjean, J. and Laszlo, P.** Water structure for suspensions of saponite in binary aqueous mixtures as probed by NMR. *Journal of Colloid Interface Science*, **175**, 207-211. 1995.
- Griffith, W.P.** Raman spectroscopy of terrestrial minerals. Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals, Academic, N.Y., 299-323. 1975.
- Griffith, W. P.** Advances in the Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Advances in Spectroscopy*, **14**, 119-86. 1987.
- Grim, R. E.** Clay mineralogy. Clay mineral composition of soils and clays is providing an understanding of their properties. *Science*, **135**, 890-898. 1962.
- Guillaume, D.** Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 2002.
- Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villieras, F., Michau, N.** Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay minerals*, **39(1)**, 17-34. 2004.
- Güven, N.** Molecular aspects of clay-water interactions. "Clay-water interface and its rheological implications" Güven, N., Pollastro, R.M. Eds. The Clay Minerals Society, Boulder, Co pp 1-79. 1992.

- Hagymassy, J. Jr., Brunauer, S., Mikhail, R. S.** Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-Curves for water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science*, **29**(3), 485-491. 1969.
- Hamilton, D. L. and Henderson, C. M. B.** Preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **36**(282), 832-838. 1968.
- Hasted, J. B.** The dielectric properties of water. "Structure of water and aqueous solutions" W.A.P. Luck Ed. Verlag Chemie pp 377-389. 1974.
- Hendricks, R. W., Mardon, P. G., Shaffer, L. B.** X-Ray zero angle scattering cross section of water. *Journal of Chemical Physics*, **61**, 319-322. 1974.
- Herman, R. C. and Shuler, K. E.** Vibrational intensities in diatomic infrared transitions. The vibrational matrix elements for CO. *Journal of Chemical Physics*, **22**, 481-490. 1954.
- Heyes, D. M.** Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surfaces geometries. *Physical Review B*, **49**, 755-764. 1994
- Hope, G. A., Woods, R., Munce, C. G.** Raman microprobe mineral identification. *Minerals Engineering*, **14**(12), 1565-1577. 2001.
- Humbert, B.** Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries infrarouge et Raman. Application à l'étude de silices divisées. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1991.
- Humbert, B., Burneau, A., Gallas, J. P., Lavalley, J. C.** Origin of the Raman bands, D1 and D2, in high-surface area and vitreous silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **143**(1), 75-83. 1992.
- Humbert, B.** Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and Raman experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **191**(1,2), 29-37. 1995.
- Hummer, G.** The numerical accuracy of truncated Ewald sums for periodic systems with long-range Coulomb interactions. *Chemical Physics Letters*, **235**, 297-302. 1995.
- Iishi, K.** Application of infrared and Raman spectra to mineralogy. *Kobutsugaku Zasshi*, **16**(4), 327-348. 1984.
- Jamroz, D. and Maréchal, Y.** Hydration of sulfonated polyimide membranes. I. Na<sup>+</sup> and NH<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> homopolymers. *Journal of Molecular structure*, **693**, 35-48. 2004.
- Jodin, M.-C.** De la prise en compte des hétérogénéités morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxyde d'aluminium. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 2004.
- Joesten, M. D. and Schaad, L. J.** Hydrogen bonding. Chapter 3: thermodynamics and kinetics of hydrogen bonding. Marcel Dekker, inc., New York. 1974.
- Joesten, M. D. and Schaad, L. J.** Hydrogen bonding. Chapter 4: correlations. Marcel Dekker, inc., New York. 1974.
- Johnson, K.** [www.watercluster.com](http://www.watercluster.com)

- Johnston, C. T., Sposito, G., Erickson, C.** Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite. *Clays & Clay Mineral*, **40**, 722-730. 1992.
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J., Impey, R. W., Klein, M. L.** Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics*, **79**, 926-935. 1983.
- de Juan, A., Vander Heyden, Y., Tauler, R., Massart, D. L.** Assessment of new constraints applied to the alternating least squares method. *Analytica Chimica Acta*, **346**(3), 307-318. 1997.
- Keutsch, F. N., Fellers, R. S., Viant, M. R., Saykally, R. J.** Far-infrared laser vibration-rotation-tunneling spectroscopy of water clusters in the librational band region of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, **114**(9), 4005-4015. 2001.
- Kinney, D. R., Chuang, I. S., Maciel, G. E.** Water and the silica surface studied by variable-temperature high-resolution  $^1\text{H}$  NMR. *Journal of American Chemical Society*, **115**, 6786-6794. 1993.
- Lalevée, J.** Analyse par spectrométrie vibrationnelle de diverses silices pures ou silanisées. Rapport de DEA. LCPE. 1999.
- Luzar, A.** Extent of inter hydrogen-bond correlations in water. Temperature effect. *Chemical Physics*, **258**, 267-276. 2000.
- Madsen, F. T.** Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, **33**, 109-129. 1998.
- MacEwan, D. M. C. and Wilson, M.** Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Brindley, G.W. and Brown, G., éditeurs, Mineral Society, London, 197-248. 1980.
- MacGillavry, C. H., Rieck, G. D., Lonsdale, K.** International tables for X-Ray crystallography. Vol III. Physical and Chemical Tables. The Knynoch Press: Birmingham. 1962.
- MacMillan, P. F. and Hofmeister, A. M.** Infrared and Raman spectroscopy. *Reviews in Mineralogy*, **18**, 99-159. 1988.
- MacMillan, P. F.** Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **17**, 255-283. 1989.
- Maréchal, Y.** Configurations adopted by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules: results from IR spectroscopy. *Faraday Discussions*, **103**, 349-361. 1996.
- Maréchal, Y.** Observing the water molecule in macromolecules and aqueous media using infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, **648**, 27-47. 2003.
- Maréchal, Y.** Water and biomolecules: an introduction. *Journal of Molecular Structure*, **700**, 207-210. 2004a.
- Maréchal, Y.** Observing the water molecule in macromolecules using infrared spectrometry: structure of the hydrogen bond network and hydration mechanism. *Journal of Molecular Structure*, **700**, 217-223. 2004b.

- Merlin, C.** Approches analytique et électrochimique de la dyrique et électrochimique de la dégradation des tôles d'acier revêtues cataphorésées en atmosphères corrosives contenant des ions sulfates. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1999.
- Michot, L. J., Villieras, F., François, M., Yvon, J., Le Dred, R., Cases, J. M.** The structural microscopic hydrophilicity of talc. *Langmuir*, **10**(10), 3765-3773. 1994.
- Michot, L. J. and Villieras F.** Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge. *Clay Minerals*, **37**, 39-57. 2002.
- Michot, L. J., Villieras, F., François, M., Bihannic, I., Pelletier, M., Cases, J.-M.** Water organization at the solid-aqueous solution interface. *C.R. Geoscience*, **334**, 611-631. 2002.
- Michot, L. J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J. L.** Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: influence of layer charge. *American Mineralogist*, **in press**, 2004. **Voir annexes XI.9.**
- Mizoguchi, K. Ujike, T., Tominaga, Y.** Dynamical structure of water in NaCl aqueous solution. *Journal of Chemical Physics*, **109**, 1867-1872. 1998.
- Mizoguchi, F., Hori, Y., Tominaga, Y.** Study on dynamical structure in water and water-d2 by low-frequency Raman spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, **97**(3), 1961-1968. 1992.
- Morgan, J., Warren, B. E.** X-ray analysis of the structure of water. *Journal of Chemical Physics*, **6**, 666-675. 1938.
- Mucci, A.** The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, **283**(7), 780-799. 1983.
- Narten, A. H., Levy, H. A.** Liquid Water. Scattering of X-rays. "Water. A comprehensive treatise" Vol I., F. Franks, Ed. Plenum Press. 1972.
- Nelson R. C. and Benedict WS.** Absorption of water vapor between 1.3 $\mu$  and 1.97 $\mu$ . *Physical Review*, **74**, 703-704. 1948.
- Newman, A. C. D.** The interaction of water with clay mineral surfaces. "Chemistry of clays and clay minerals". Newman, A. C. D. ed. Mineralogical Society, London pp 237-274. 1987.
- Nodland, E.** Studies of self-association in alcohols (ROH) as functions of concentrations and temperature. Part II: curve resolution of concentration series. *Applied Spectroscopy*, **54**(9), 1339-1349. 2000.
- Norrish, K.** The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, **18**, 120-134. 1954.
- Ohmine, I. and Tanaka, H.** Fluctuation, relaxations and hydration in liquid water. Hydrogen-bond rearrangement dynamics. *Chemical Review*, **93**, 2545-2566. 1993.
- Ohtomo, N., Tokiwano, K., Arakawa, K.** The structure of liquid by neutron scattering. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **54**(6), 1802-1808. 1981.

- Orlov, R. Y. and Guseva, E. V.** Raman spectroscopy. Its use in mineralogy and material science. *Seriya Geologicheskaya*, **4**, 84-95. 1989.
- Overloop, K. and Van Gerven, L.** Exchange and cross-relaxation in adsorbed water. *Journal of Magnetic Resonance Series A*, **101**, 147-156. 1993.
- Pabst, A.** Redescription of the single layer structure of the micas. *American Mineralogist*, **40**, 967-974. 1955.
- Pelletier, M.** Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2:1. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 1999.
- Pelletier, M., Michot, L. J., Barres, O., Humbert, B., Petit, S., Robert, J.-L.** Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals*, **34**(3), 439-445. 1999.
- Phambu, N.** Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I. 1996.
- Phambu, N., Humbert, B., Burneau, A.** Relation between the infrared spectra and the lateral specific surface areas of gibbsite samples. *Langmuir*, **16**(15), 6200-6207. 2000.
- Poinsignon, C., Cases, J. M., Fripiat, J. J.** Electrical polarization of water molecules adsorbed by smectites. *Journal of Physical Chemistry*, **82**, 1855-1860. 1978.
- Porion, P., Al Mukhtar, M., Faugère, A. M., Pellenq, R. J. M., Meyer, S. and Delville, A.** Water self-diffusion within nematic dispersions of nanocomposites: a multiscale analysis of  $^1\text{H}$  pulsed gradient spin echo NMR measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 4012-4023. 2003.
- Prost, R.** Infrared spectrum of adsorbed water on clays. *Comptes rendus des séances de l'Académie de Sciences, série D : Sciences Naturelles*, **273**(16), 1347-1350. 1971.
- Prost, R.** Near infrared properties of water in sodium hectorite pastes. *Developments in Sedimentology*, **35**, 187-195. 1982.
- Rahman, A. and Stillinger, F. H.** Molecular dynamics study of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, **55**(7), 3336-3359. 1971.
- Rinnert, E., Carteret, C., Humbert, B. and Michau, N.** Suivi de l'hydratation d'un milieu poreux et/ou lamellaire par spectroscopie proche infrarouge en réflexion diffuse. 6<sup>èmes</sup> Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Marseille. 4-7-2002.
- Rinnert, E., Carteret, C., Humbert, B., Michot, L. J. and Michau, N.** Near-infrared diffuse reflectance: a new method to follow clay hydration. *Euroclay 2003, Modena*. 2003.
- 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.** Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study. *Journal of Physical Chemistry*, submitted, 2004. **Voir annexes XI.10.**

- Roberts, S. and Beattie, I.** Mineralogical Society Series 6(Microprobe Techniques), 387-408. 1995.
- Robertson, C. W. and Williams, D.** Lambert absorption coefficients of water in the infrared. *Journal of the Optical Society of America*, **61**(10), 1316-1320. 1971.
- Rosasco, G. J. and Blaha, J. J.** Raman microprobe spectra and vibrational mode assignments of talc. *Applied Spectroscopy*, **34**(2), 140-144. 1980.
- Rouquerol, J.** Controlled transformation rate thermal analysis: the hidden face of thermal analysis. *Thermochemica Acta*, **144**, 209-224. 1989.
- Rull, F.** Structure investigation of water and aqueous solutions by Raman spectroscopy. *Pure Applied Chemistry*, **74**(10), 1859-1870. 2002.
- Russell, J. D. and Farmer, V. C.** Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay Mineral Bulletin*, **5**, 443-464. 1964.
- Russell, J. D. and Farmer, V. C.** Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society (1876-1968)*, **37**(292), 869-879. 1970.
- Sanchez, F. C., Toft, J., van den Bogaert, B., Massart, D. L.** Orthogonal projection approach applied to peak purity assessment. *Analytical Chemistry*, **68**(1), 79-85. 1996.
- Schnitzer, C., Baldelli, S., Campbell, D. J., Shultz M. J.** Sum-frequency generation of O-H vibrations on the surface of H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> solutions and liquid HNO<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 6383-6386. 1999.
- Schnitzer, C., Baldelli, S., Shultz M. J.** Sum-frequency generation of water on NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KHSO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 585-590. 2000.
- Skipper, N. T., Refson, K., McConnell, J. D. C.** Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Minerals*, **24**(2), 411-425. 1989.
- Sposito, G. and Prost, R.** Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Review*, **82**, 553-573. 1982.
- Sposito, G., Prost, R., Gaultier, J. P.** Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge sodium/lithium-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **31**(1), 9-16. 1983a.
- Sposito, G., Holtzclaw, K. M., Charlet, L., Jouany, C., Page, A. L.** Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Science Society of America Journal*, **47**(1), 51-56. 1983b.
- Sposito, G., Holtzclaw, K. M., Jouany, C., Charlet, L.** Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium, and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298K. *Soil Science Society of America Journal*, **47**(5), 917-921. 1983c.

- Sposito, G. and Fletcher, P.** Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: III. Calcium-magnesium exchange selectivity. *Soil Science Society of America Journal*, **49**(5), 1160-1163. 1985.
- Stanley, H. E. and Teixeira, J.** Interpretation of the unusual behavior of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at low temperature. Tests of a percolation model. *Journal of Chemical Physics*, **73**, 3404-3422. 1980.
- Stanley, H. E., Teixeira, J., Geiger, A., Blumberg, R. L.** Interpretation of the unusual behavior of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at low temperature. Are concepts of percolation relevant to the “puzzle of liquid water”? *Physica A*, **106**, 260-277. 1981.
- Stillinger, F.H.** Water revisited. *Science*, **209**, 451-457. 1980.
- Svishchev, I. M. and Kusalik, P. G.** Structure in liquid water: a study of spatial distribution functions. *Journal of Chemical Physics*, **99**(4), 3049-3058. 1993.
- Swenson, J., Bergman, R., Longeville, S., Howells, W. S.** Dynamics of 2D-water studied by quasi-elastic neutron scattering and neutron resonance spin-echo. *Physica B*, **301**, 28-34. 2001.
- Tanaka, H.** *Journal of Chemical Physics*, **112**, 799-. 1999.
- Teixeira, J., Bellissent-Funel, M. C., Chen, S. H., Dianoux, A. J.** Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperature. *Physical Review A*, **31**, 1913-1916. 1985.
- Teixeira, J.** The physics of liquid water. *Journal de Physique IV*, **C1**(3), 163-169. 1993.
- Teixeira, J., Zanotti, J. M., Bellissent-Funel, M. C., Chen, S. H.** Water in confined geometries. *Physica B*, **234-236**, 370-374. 1997.
- Vantelon, D.** Répartition des cations de la couche octaédrique des montmorillonites : répercussions sur les propriétés colloïdales. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 2001.
- Verall, R. E.** Infrared spectroscopy of aqueous electrolyte solutions. “Compr. treatise” Franks Felix eds, **3**, 211-264. 1973.
- Villieras, F.** Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. 1991.
- Walcarious, A.** Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel derived silica-based materials. *Electroanalysis*, **13**(8-9), 701-718. 2001.
- Walcarious, A. and Bessiere, J.** Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis*, **9**(9), 707-713. 1997a.
- Walcarious, A. and Bessiere, J.** Copper(II) sensing with the silica modified carbon paste electrode. *Proceedings – Electrochemical Society*, **97-19**(Chemical and Biological Sensors and Analytical Electrochemical Methods), 829-840. 1997b.
- Walcarious, A. and Bessiere, J.** In situ monitoring of copper(II) fixation on silica gel in aqueous ammonia by means of dielectric measurements and quantitative analysis of adsorbed species. *Analytica Chimica Acta*, **361**(3), 273-283. 1998.

**Walcarius, A., Despas, C., Bessiere, J.** Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*, **385**(1-3), 79-89. 1999.

**Walcarius, A., Etienne, M., Bessiere, J.** Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 1. Amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups. *Chemistry of Materials*, **14**(6), 2757-2766. 2002.

**Walrafen, G. E.** Raman spectral studies of water structure. *Journal of Chemical Physics*, **40**(11), 3249-3256. 1964.

**Walrafen, G.** Raman and infrared spectral investigations of water structure. "Water: a comprehensive treatise" Vol. I, F. Franck ed., London. 1972

**Weiss Jr, C. A. and Gerasimowicz, W. V.** Interaction of Water with Clay Minerals as Studied by <sup>2</sup>H, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **60**, 265-275. 1996.

**White, W. B.** Structural interpretation of lunar and terrestrials by Raman spectroscopy. *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals*, Academic, N.Y., 325-358. 1975.

**Wiafe-Aketen, J. and Bansil, R.** Intermolecular coupling in water-D1 solutions. *Journal of Chemical Physics*, **78**(12), 7132-7137. 1983.

**Winding, W. and Guilment, J.** Interactive self-modeling mixture analysis. *Analytical Chemistry*, **63**(14), 1425-1432. 1991.

**Wood, D.W.** Computer simulations of water and aqueous solutions. "Water: a comprehensive treatise" Vol. VI, F. Franck ed., London. 1972.

**Zevin, L. S., Kimmel, G.** Quantitative X-Ray diffractometry. Springer: New York. 1995.

**Zolotarev, V. M. and Demin, A. V.** Optical constants of water in a wide range of wavelenghts 0.1 .ANG.-1 m. *Optika i Spektroskopiya*, **43**(2), 271-279. 1977.

**Zolotarev, V. M., Mikhailov, B. A., Al'perovich, L. I., Popova, S. I.** Dispersion and absorption of liquid water in infrared and radiowave spectral regions. *Optika i Spektroskopiya*, **27**(5), 790-794. 1969.

#### **Rapports Andra :**

**C RP OLEM 01-001 :** Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80. Sauzéat, E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M., Barrès, O., Yvon, J. (LEM) et Guillaume, D., Dubessy, J., Pfeiffert, C., Ruck, R., Cathelineau, M. (CREGU).

# Annexes

<b>XI.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) À HUMIDITÉ CONTRÔLÉE (LEM).....</b>	<b>A3</b>
<b>XI.2. GRAVIMÉTRIE D’ADSORPTION D’EAU (LEM) .....</b>	<b>A3</b>
<b>XI.3. ANALYSE THERMIQUE À VITESSE CONTRÔLÉE (LEM).....</b>	<b>A3</b>
<b>XI.4. DIFFRACTION DES NEUTRONS À HUMIDITÉ CONTRÔLÉE (ILL).....</b>	<b>A4</b>
<b>XI.5. MESURE DE LA CAPACITÉ D’ECHANGE CATIONIQUE (CEC) .....</b>	<b>A4</b>
<b>XI.6. PROTOCOLE D’ÉCHANGE DES CATIONS COMPENSATEURS.....</b>	<b>A5</b>
<b>XI.7. SIMULATION GRAND CANONIQUE MONTE CARLO (GCMC) (CRMD) .....</b>	<b>A6</b>
XI.7.1. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE .....	A6
XI.7.2. REPRÉSENTATION VISUELLE DES CONFIGURATIONS GCMC .....	A8
<b>XI.8. TABLE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX.....</b>	<b>A9</b>
<b>XI.9. ARTICLE ACCEPTÉ À AMERICAN MINERALOGIST.....</b>	<b>A18</b>
<b>XI.10. ARTICLE SOUMIS À JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B .....</b>	<b>A32</b>

## XI. Annexes

### XI.1. Diffraction des Rayons X (DRX) à humidité contrôlée (LEM)

L'évolution des clichés de DRX avec l'humidité relative est suivie à l'aide d'un appareil conçu spécialement pour cet usage au LEM. L'échantillon orienté est placé dans une enceinte qui permet le contrôle de la pression d'eau et de la température. L'enceinte est maintenue à 30°C et est reliée à une source de vapeur d'eau. La pression relative est imposée en modifiant la température de la source en eau. En guise de contrôle, une jauge de pression absolue est directement montée sur l'enceinte. Les clichés de DRX sont enregistrés à l'aide d'un détecteur courbe Inel CPS 120 en transmission avec la radiation  $K\alpha$  du cobalt.

L'échantillon est préalablement dégazé avant l'expérience à 30°C avec une pression résiduelle de 2 Pa pendant 24 heures. Pour chaque humidité, l'équilibre est contrôlé en enregistrant l'évolution des clichés avec le temps. Le temps d'équilibre varie en fonction de la pression imposée entre 2 et 4 heures.

### XI.2. Gravimétrie d'adsorption d'eau (LEM)

Les expériences de gravimétrie d'adsorption d'eau sont menées à l'aide d'un montage en quasi-équilibre conçu au LEM. L'élément principal est une microbalance symétrique Setaram MTB 10-8. La vapeur d'eau est amenée à l'échantillon maintenu à 30°C à partir d'une source à 41°C par l'intermédiaire d'une vanne fuite de manière que le flux soit suffisamment faible pour assurer les conditions de quasi-équilibre. L'enregistrement simultané de la prise de masse de l'échantillon et de la pression permet de construire l'isotherme.

La masse d'échantillon se situe aux alentours de 100 mg. Le dégazage s'effectue à 110°C pendant 18 heures sous une pression résiduelle de 1 Pa.

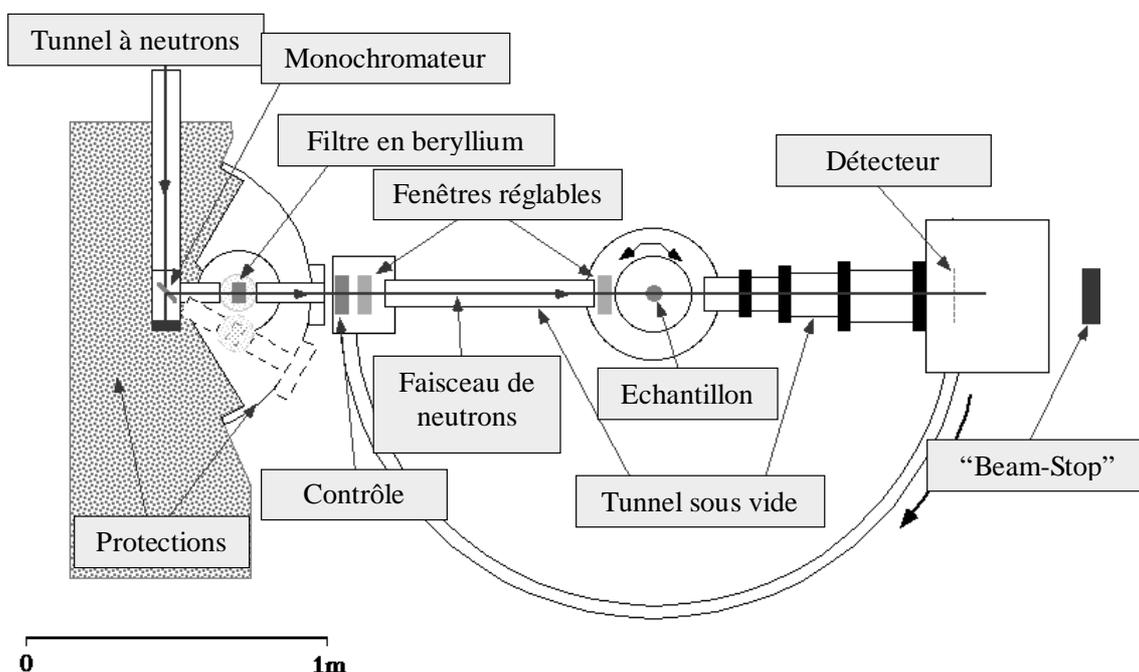
### XI.3. Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée (LEM)

L'ATVC, décrite par Rouquerol (1989), est couplée à un spectromètre de masse quadrupolaire Balzers QMG 420C dans le but d'identifier et d'analyser les gaz émis. Cette méthode ne fixe pas directement la montée en température. C'est la pression des gaz générés lors du dégazage ou des réactions de décomposition qui commande la montée en température de l'échantillon. Pour cette étude, la masse d'échantillon analysé est de 300 mg. Les conditions

expérimentales sont les suivantes : pression résiduelle de 2 Pa, montée en température de 2°C par minute, de 25°C à 1000°C.

#### XI.4. Diffraction des neutrons à humidité contrôlée (ILL)

Les expériences sont réalisées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble sur la ligne D16. Le dispositif expérimental schématisé à la Figure XI.-1 est quant aux principes très proche de celui de la diffraction des rayons X. Les neutrons incidents ont une longueur d'onde de 4,54 Å (neutrons froids). Pour des raisons de conception de l'enceinte de contrôle d'humidité, les expériences s'effectuent uniquement en désorption. Les échantillons de saponite sont saturés soit dans H<sub>2</sub>O soit dans D<sub>2</sub>O pour obtenir différents contrastes. L'interaction neutron – matière dépendant principalement des noyaux diffusants, la substitution isotopique permet de sonder différents sites.



**Figure XI.-1 : représentation schématique de la ligne D16 de l'ILL.**

#### XI.5. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La mesure de la CEC est réalisée par l'échange des cations interfoliaires par le complexe cobalthexamine  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  de masse molaire 267,5 g/mol. L'échange est considéré comme total compte tenu de l'affinité très forte de l'argile pour le complexe chargé 3+. L'avantage de la cobalthexamine est qu'il peut être utilisé autour de pH=7 afin d'éviter tout phénomène de dissolution de l'argile. Son dosage est relativement aisé en spectrométrie UV-Visible. Sa concentration est mesurée en solution à l'aide de la bande d'absorption du cobalt à 473 nm.

La solution mère de cobaltihexamine est constituée de 4,458 g par litre d'eau ultra-pure représentant 0,05 éq./L. Elle est agitée une nuit avant d'être utilisée. Sa durée de conservation maximale est de deux semaines à l'abri de la chaleur et de la lumière.

L'argile dont nous voulons mesurer la CEC est introduite en quantité bien déterminée ; il faut, en effet, que la charge introduite soit comprise entre  $Q/10$  et  $Q/3$ , avec  $Q$  le nombre de milli-équivalents (meq) apportés par la solution.

Une fois la quantité d'argile choisie en fonction du volume de solution de cobaltihexamine, solide et solution sont agités durant deux heures dans un tube à centrifuger. Après une centrifugation à 10000 pendant une heure, le surnageant est récupéré puis dosé par UV-Visible en se référant à une droite d'étalonnage préalablement établie à l'aide de solutions étalons. La CEC est alors déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$CEC = (C_i - C_f) * (V/m) * 100$$

avec CEC en meq/100 g d'argile déshydratée,

$C_i$  la concentration initiale de cobaltihexamine exprimée en normalité,

$C_f$  la concentration finale calculée d'après la loi de Beer-Lambert,

$V$  le volume de solution en mL,

et  $m$  la masse d'échantillon déshydraté en g.

Dans le but de confirmer la mesure de la CEC, les cations échangés présents dans le surnageant sont dosés par absorption atomique. Ces mesures doivent être effectuées dans la même journée car les solutions évoluent rapidement au cours du temps.

L'incertitude est estimée à 10 % sur nos échantillons de saponite. Cette valeur peut paraître élevée d'après le protocole comportant des techniques précises à mieux que 1 %. Toutefois, il est nécessaire de connaître la masse de l'échantillon déshydraté. Ceci nécessiterait sa pesée fastidieuse dans une ampoule mise sous vide. L'échantillon est, la plupart du temps, pesé à l'atmosphère, donc dans un état hydraté. Une correction sur la masse est effectuée d'après les isothermes d'adsorption d'eau. L'incertitude sera alors d'autant plus élevée que la prise d'eau sera importante autour de l'humidité ambiante. L'incertitude de mesure sur la CEC sur nos échantillons sera d'autant plus faible que l'humidité relative ambiante se situe entre 20 et 40 % (plateau de l'isotherme d'adsorption d'eau).

## XI.6. Protocole d'échange des cations compensateurs

Les échanges cationiques sont effectués à partir des échantillons de saponite sodés. Chaque échantillon est placé dans une solution du sel chloré correspondant au cation désiré dans l'espace interfoliaire. Le déséquilibre est tel que l'échange est forcé par la grande concentration du cation en

solution. Plusieurs lavages à l'eau ultra-pure assurent l'élimination du surplus de sels. Un test au nitrate d'argent de la solution permet de confirmer l'absence de chlorure et donc de s'assurer de l'efficacité du lavage.

## XI.7. Simulation Grand Canonique Monte Carlo (GCMC) (CRMD)

Ce travail de simulations a été réalisé par A. Delville du Centre de Recherche de la Matière Divisée à Orléans, dans le cadre d'une collaboration sur cette étude. La description de cette méthode de simulation est issue de l'article soumis à Journal of Physical Chemistry (Rinnert *et al.*, 2004b, XI.10.). Dans ce mémoire de thèse, nous n'avons exploité qu'une partie des résultats. Les coordonnées des atomes sont présentées de façon visuelle à partir d'un logiciel de graphisme.

### XI.7.1. Description de la méthode

Les simulations GCMC (Adams, 1974 ; Allen and Tildesley, 1994) sont utilisées pour déterminer la quantité d'eau confinée dans l'espace interfoliaire en fonction de la pression partielle d'eau et de la distance interlamellaire déterminée par diffraction des rayons X. La boîte de simulation est composée de trois feuillets, chacun constitué de 24 mailles complètes de formule  $(Si_{8-2x}Al_{2x})Mg_6O_{20}(OH)_4Na_{2x}$  où x est la charge calculée sur la demi-maille. Les coordonnées atomiques de la maille idéale  $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$  sont assimilées à celles de la phlogopite (Pabst, 1955). Les sites de substitution tétraédrique sont distribués aléatoirement dans chaque feuillet et sont compensés intégralement par des cations sodium.

Les potentiels d'interaction eau-argile et cation-argile et les distributions de charges électroniques sont issus de calculs quantiques antérieurs (Porion *et al.*, 2003) (Tableau XI.-1). Le potentiel d'interaction eau-argile résulte de la somme des contributions électrostatiques répulsives et dispersives (Équation XI.-1).

$$E_{el+rép} = \sum_{i=1}^{N_{eau}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} + D_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^2} \right] \quad \text{Équation XI.-1}$$

où  $N_{eau}$  concerne les atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau et  $N_{at}$  ceux des particules d'argile.

Comme présenté dans le Tableau XI.-1, les paramètres  $A_{ij}$  se compensent mutuellement ( $A_{iH} = -0,5A_{iO}$  et  $\sum_{j=1}^{N_{at}} A_{jO} = \sum_{j=1}^{N_{at}} A_{jH} = 0$ ) ce qui réduit la portée effective de la contribution de dispersion, qui varie à grande distance selon une loi en  $r^{-4}$ , et assure la convergence de l'énergie eau-argile. La charge atomique et la géométrie des molécules d'eau

proviennent du modèle TIP4P ( $q_0=1,04 e$ ). L'énergie de dispersion eau-argile inclut également une contribution induite par la polarisabilité atomique évaluée en fonction de la charge partielle des atomes composant la molécule d'eau et le feuillet d'argile (Porion *et al.*, 2003) (Équation XI.-2).

$$E_{disp} = -\sum_{i=1}^{N_{eau}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \left[ 1 - \left( \sum_{k=0}^6 \frac{(b_{ij} r_{ij})^k}{k!} \right) \exp(-b_{ij} r_{ij}) \right] \quad \text{Équation XI.-2}$$

Les paramètres  $b_{ij}$  de l'Équation XI.-2 proviennent des répulsions eau-argile évaluées à faibles distances par des calculs quantiques préalables (Équation XI.-1).

Le potentiel cation-argile est calculé de la même manière en se focalisant sur les contributions dominantes provenant des atomes d'oxygène du réseau d'argile (Tableau XI.-1). Ce modèle d'interaction eau-argile est parfaitement compatible avec le modèle TIP4P décrivant les interactions moléculaires au sein de l'eau liquide (Jorgensen *et al.*, 1983) ainsi qu'avec le potentiel eau-cation (Bounds, 1985). Enfin, la sommation d'Ewald (Heyes, 1994) est utilisée avec la convention de l'image minimale 3D pour assurer la convergence des contributions électrostatiques. Dans ce contexte, 2196 répliques sont utilisées pour évaluer la sommation du potentiel d'Ewald dans l'espace réciproque et la contribution de l'espace direct est évaluée avec un facteur d'atténuation de  $0,19 \text{ \AA}^{-1}$ , assurant une précision meilleure que 0,002 (Hummer, 1995).

La raie (001) des clichés de diffraction des cations sodium (notés  $N_{cat}$ ) et des différents atomes des molécules d'eau (notées  $N_{eau}$ ) est directement calculée à partir des configurations à l'équilibre obtenues par les simulations GCMC. Pour cela, 9000 nombres d'onde sont générés uniformément dans l'espace réciproque entre 0 et  $2,7 \text{ \AA}^{-1}$  pour le calcul des amplitudes de diffraction (Équation XI.-3).

$$I(q_z) = S(q_z)S(q_z) \text{ avec } S(q_z) = \sum_{j=1}^{N_{eau}+N_{cat}+N_{at}} f_j(q_z) \exp \left[ i q_z \left( \begin{matrix} \rightarrow \\ r_j \\ \leftarrow \\ z \end{matrix} \right) \right] \quad \text{Équation XI.-3}$$

La charge atomique et la dépendance en  $q$  des facteurs de diffraction des rayons X sont reproduites d'après des données tabulées (MacGillavry *et al.*, 1962). Les amplitudes

diffractées sont corrigées du facteur de polarisation de la diffusion des rayons X  $\left( \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \right)$

et du facteur de Lorentz  $\left( \frac{1}{\sin^2(\theta)\cos(\theta)} \right)$  correspondant au dispositif expérimental de Bragg-

Brentano de diffusion des rayons X et des neutrons (Drits *et al.*, 1990 ; Zevin *et al.*, 1995).

	Si	Mg	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	H	Al
q <sub>i</sub> (e)	-2,67	-1,413	1,36	0,95	-0,295	-1,67
b <sub>iO</sub> (Å <sup>-1</sup> )	4,83	4,83	3,32	3,32	2,45	4,83
b <sub>iH</sub> (Å <sup>-1</sup> )	8,77	8,77	2,45	2,45	5,26	8,77
b <sub>iNa</sub> (Å <sup>-1</sup> )	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
D <sub>iO</sub> (MJ/mole)	417	417	75	75	7,2	417
D <sub>iH</sub> (MJ/mole)	10	10	7,2	7,2	200	10
D <sub>iNa</sub> (MJ/mole)	74	74	74	74	74	74
A <sub>iO</sub> (MJ/(mole Å <sup>-2</sup> ))	1,2	1,2	-1,1	-1,1	2,4	1,2
A <sub>iH</sub> (MJ/(mole Å <sup>-2</sup> ))	-0,6	-0,6	0,55	0,55	-1,2	-0,6
C <sub>iO</sub> (MJ/(mole Å <sup>-6</sup> ))	0,68	0,0	2,5	2,1	0,40	0,68
C <sub>iH</sub> (MJ/(mole Å <sup>-6</sup> ))	0,14	0,0	0,48	0,40	0,08	0,14
C <sub>iNa</sub> (MJ/(mole Å <sup>-6</sup> ))	0,13	0,0	0,46	0,39	0,06	0,13

**Tableau XI-1 : paramètres utilisés pour les simulations GCMC pour chaque type d'atome.**

#### XI.7.2. Représentation visuelle des configurations GCMC

Les simulations GCMC fournissent les coordonnées cartésiennes de chaque atome. Ces coordonnées résultent d'une moyenne de nombreuses configurations simulées. Le logiciel utilisé pour la représentation visuelle est RasMol Version 2.6 sous l'édition RasWin Molecular Graphics, copyright © 1993-1995 R.Sayle. Les paramètres de taille et de couleur pour chaque type d'atome sont présentés dans le Tableau XI.-2.

Type d'atome	Couleur d'affichage	Rayon (Å)
H	blanc	0,32
O	rouge	0,73
Na <sup>+</sup>	bleu	0,93
K <sup>+</sup>	rose	1,33
Si	beige	1,11
Al	gris	1,18
Mg	vert	1,36

**Tableau XI.-2 : paramètres de visualisation utilisés dans RasWin.**

## XI.8. Table des illustrations et des tableaux

- Figure II.-1** : trois possibilités d'environnement local d'une molécule d'eau en phase liquide, où la symétrie et les perturbations des atomes d'hydrogène sont très différentes. (A) : conservation de la symétrie  $C_{2v}$  où les deux atomes d'hydrogène sont identiques, complexe 1,2. (B) : symétrie brisée où un atome d'hydrogène fortement engagé, complexe 1,1. (C) : symétrie brisée où un des deux atomes se trouve dans un système de liaisons hydrogène bifurquées, complexe 1,3. 16
- Figure II.-2** : spectre Raman d'une solution aqueuse composée d'une fraction molaire initiale de 0,02 en eau lourde : molécules HOD diluées dans une solution de H<sub>2</sub>O. En pointillés, décomposition en trois gaussiennes à 2520, 2589 et 2666  $\text{cm}^{-1}$  de largeurs à mi-hauteur respectives 170, 90 et 110  $\text{cm}^{-1}$ . 18
- Figure II.-3** : spectres de diffusion Raman de H<sub>2</sub>O en polarisations VV et VH (excitation – collection, polarisation Verticale ou Horizontale). 20
- Figure III.-1** : variation des indices de réfraction imaginaire  $k$  et réel  $n$  de H<sub>2</sub>O en fonction du nombre d'onde. Reproduit de Bertie *et al.*, 1989. 42
- Figure III.-2** : schéma de la cellule de réflexion diffuse Harrick modifiée. 48
- Figure III.-3** : courbe de correspondance température de la source en eau et humidité relative. Valeurs de référence (CRC Handbook). Référence de P0 prise à 30°C et à 80°C. 50
- Figure III.-4** : schéma de la rampe d'adsorption. 50
- Figure III.-5** : schéma de l'accessoire de réflexion diffuse Harrick. 54
- Figure III.-6** : spectres du verre Duran<sup>®</sup> en transmission (pointillés) et de la silice Merck K60 hydratée en réflexion diffuse (trait plein). 54
- Figure III.-7** : exemple de traitement d'un spectre proche infrarouge de silice Merck K60 à  $P/P_0=0,39$  en vue de l'obtention d'une isotherme d'adsorption. 56
- Figure III.-8** : spectres proche infrarouge en réflexion diffuse de la silice Merck K60, suivi de la déshydratation à 30°C. Humidité relative ambiante de 20 %. 58
- Figure III.-9** : isotherme d'adsorption d'eau obtenue par gravimétrie (annexes XI.2.). 60
- Figure III.-10** : spectres proche infrarouge en réflexion diffuse de la silice Merck K60, suivi de l'hydratation. 60
- Figure III.-11** : comparaison des pressions d'eau générées par régulation de température aux données de référence (CRC Handbook). Absence d'effet d'hystérèse sur la rampe à vide. 62
- Figure III.-12** : cinétique d'adsorption suivie par l'intégration des bandes de l'eau. Les bornes d'intégration sont données pour chaque  $P/P_0$ . 62
- Figure III.-13** : superposition de résultats provenant de différentes expériences. 64

- Figure III.-14** : spectres proche infrarouge de la silice Merck K60 sous différentes humidités relatives. 64
- Figure III.-15** : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau obtenues par gravimétrie (trait continu, mmol/g) et par spectroscopie proche infrarouge (carré). 66
- Figure IV.-1** : représentation d'une smectite trioctaédrique d'après Grim (Grim, 1962). 72
- Figure IV.-2** : représentation à l'échelle moléculaire d'une cavité ditrigonale présentant une substitution non compensée. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2). 72
- Figure IV.-3** : spectres proche infrarouge de la saponite 0,7 Na sous différentes humidités, à 30°C. 74
- Figure IV.-4** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous différentes humidités, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 74
- Figure IV.-5** : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau par gravimétrie (trait continu, mmol/g) et PIR normé (carrés) de la saponite 0,7 Na, à 30°C. Normation par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation, nombres en cerclés. 76
- Figure IV.-6** : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau obtenues par simulation GCMC (carré plein, g/g) et par spectroscopie proche infrarouge (carré vide) de la saponite 0,7 Na, à 30°C. Normation des résultats proche infrarouge par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 76
- Figure IV.-7** : clichés de diffraction de la saponite 0,7 Na sous différentes humidités relatives, à 30°C. 78
- Figure IV.-8** : représentation de la distance interlamellaire  $d_{001}$  mesurée par DRX en fonction de P/P0 pour la saponite 0,7 Na, à 30°C. 78
- Figure IV.-9** : agrandissement de la région des faibles humidités relatives de la Figure IV.-5 (30°C). 80
- Figure IV.-10** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na à 30°C à l'état déshydraté et sous une humidité relative très faible et spectre de différence. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 80
- Figure IV.-11** : représentations schématiques de l'adsorption d'une molécule d'eau : A dans une cavité ditrigonale. B aux surfaces latérales. 80
- Figure IV.-12** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na à l'état déshydraté et à 2,1 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 82
- Figure IV.-13** : représentation schématique des cations hydratés sur les surfaces externes. 82

- Figure IV.-14** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 2,1 et 4,6 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430 cm<sup>-1</sup>. 84
- Figure IV.-15** : spectres de diffusion Raman de la saponite 0,7 Na sous 9.10-5 et 3 % d'humidité relative, à 30°C. A : région des élongations SiOSi et SiOAl. B : région des élongations OH. 84
- Figure IV.-16** : représentation schématique de l'adsorption d'une molécule d'eau supplémentaire sur le sodium. 84
- Figure IV.-17** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 4,6 et 14,8 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430 cm<sup>-1</sup>. 86
- Figure IV.-18** : spectres de diffusion Raman de la saponite 0,7 Na sous 3 et 14,9 % d'humidité relative, à 30°C. A : région des élongations SiOSi et SiOAl. B : région des élongations OH. 86
- Figure IV.-19** : représentation schématique de l'adsorption de deux molécules d'eau supplémentaires sur le sodium. Sortie du cation de la cage hexagonale. 88
- Figure IV.-20** : spectres de diffusion Raman des saponites 0,4 Na et 0,7 Na sous respectivement 13,5 et 14,9 % d'humidité relative, à 30°C. Région des élongations SiOSi et SiOAl. 88
- Figure IV.-21** : représentations des configurations GCMC à 20 % d'humidité relative d'après Delville (XI.7.1.). A et B : sodium et molécules d'eau. C et D : feuillet et molécules d'eau. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2.). 90
- Figure IV.-22** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 21,1 et 43,5 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430 cm<sup>-1</sup>. 90
- Figure IV.-23** : représentations des configurations GCMC à 40 % d'humidité relative d'après Delville (XI.7.1.). A et B : sodium et molécules d'eau. C et D : feuillet et molécules d'eau. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2.). 92
- Figure IV.-24** : comparaison des clichés de diffraction de neutrons simulés et expérimentaux. A : P/P<sub>0</sub>=0,40 en H<sub>2</sub>O . B : P/P<sub>0</sub>=0,50 en D<sub>2</sub>O sur la saponite 0,5 Na (reproduit de Rinnert *et al.*, 2004). 92
- Figure IV.-25** : profils de concentration atomique de l'eau et des cations sodium à l'extinction de la raie 001 en diffraction de neutrons D<sub>2</sub>O sur la saponite 0,5 Na (reproduit de Rinnert *et al.*, 2004). 94
- Figure IV.-26** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 50,6 et 64,3 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430 cm<sup>-1</sup>. 94
- Figure IV.-27** : représentations des configurations GCMC à 60 % d'humidité relative d'après Delville (XI.7.1.). A et B : sodium et molécules d'eau. C et D : feuillet et molécules d'eau. Paramètres de visualisation Rasmol présentés en annexes (XI.7.2.). 96

- Figure IV.-28** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na sous 67,6 et 94,9 % d'humidité relative et spectre de différence, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 96
- Figure IV.-29** : comparaison entre adsorption et désorption d'eau sur la saponite 0,5 Na, à 30°C. A : les isothermes par spectroscopie proche infrarouge. B : les spectres proche infrarouge et différence des spectres désorption - adsorption (normation par rapport à la quantité d'eau). 98
- Figure IV.-30** : comparaison des spectres infrarouge normés des saponites 0,5 Na H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O dégazées, à 30°C. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 100
- Figure V.-1** : spectres proche infrarouge des saponites sodiques dégazées de charges 0,4 0,5 et 0,7 à des P/P<sub>0</sub> respectifs de  $6 \cdot 10^{-7}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $3 \cdot 10^{-7}$ . 108
- Figure V.-2** : décomposition des spectres proche infrarouge dans la région des harmoniques pour les saponites sodiques dégazées de charges 0,4 0,5 et 0,7. Les spectres expérimentaux sont représentés en gras. 110
- Figure V.-3** : comparaison des fréquences provenant des signaux expérimentaux  $\nu + \delta$  et des signaux expérimentaux décomposés  $2\nu$  et  $\nu + 2\delta$ . 110
- Figure V.-4** : comparaison des quantités d'eau mesurées par proche infrarouge dans la région des harmoniques d'après la décomposition des signaux et dans la région des combinaisons. 112
- Figure V.-5** : représentation à l'échelle moléculaire de deux cavités ditrigonales dont l'une possède une substitution et dans deux configurations : A type phlogopite et B type talc. 112
- Figure V.-6** : corrélation entre le nombre d'onde de la bande de combinaison de l'eau et la charge mesurée d'après les capacités d'échange cationique. 114
- Figure V.-7** : spectres proche infrarouge des saponites sodiques dégazées de charges 0,4 0,5 et 0,7 à des P/P<sub>0</sub> respectifs de  $6 \cdot 10^{-7}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $3 \cdot 10^{-7}$  : région des combinaisons  $\nu + \delta$  des hydroxyles structuraux. 114
- Figure V.-8** : spectres moyen infrarouge des saponites sodiques dégazées de charges 0,4 et 0,8, en transmission sur grilles d'or (Pelletier, 1999). 116
- Figure V.-9** : spectre de diffusion Raman de la saponite 0,7 Na dégazée à un P/P<sub>0</sub> de  $9 \cdot 10^{-7}$ . 116
- Figure V.-10** : spectres proche infrarouge des saponites potassiques dégazées de charges 0,4 et 0,7 à des P/P<sub>0</sub> respectifs de  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-6}$ . 118
- Figure V.-11** : décomposition des spectres proche infrarouge dans la région des harmoniques pour les saponites potassiques dégazées de charges 0,4 et 0,7. Les spectres expérimentaux sont représentés en gras. 118

- Figure V.-12** : corrélation entre la charge déduite des spectres proche infrarouge (Tableau V.-4) et la charge mesurée d'après les capacités d'échange cationique. Saponites potassiques en carrés pleins et saponites sodiques en carrés ouverts. 120
- Figure V.-13** : représentation à l'échelle moléculaire d'un cation potassium dans une cavité ditrigonale. 120
- Figure V.-14** : spectres proche infrarouge des saponites potassiques dégazées de charges 0,4 et 0,7 à des  $P/P_0$  respectifs de  $5.10^{-7}$  et  $1,2.10^{-6}$  : région des combinaisons  $\nu+\delta$  des hydroxyles structuraux. 122
- Figure V.-15** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na. Normation par rapport aux hydroxyles structuraux. 122
- Figure V.-16** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation. 124
- Figure V.-17** : comparaison des spectres proche infrarouge des saponites 0,4 – 0,5 et 0,7 Na à différentes humidités relatives : 0,00% ; 20% ; 45% ; 65 ; 85%. Région des combinaisons de l'eau normée par la quantité d'eau adsorbée. 124
- Figure V.-18** : représentation de la Figure V.-17 après un recalage en nombre d'onde sur le barycentre des bandes. 124
- Figure V.-19** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 et 0,7 K. Normation par rapport aux hydroxyles structuraux. Superposition de l'isotherme d'adsorption d'eau par gravimétrie de l'échantillon 0,7K. 126
- Figure V.-20** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites 0,4 et 0,7 K. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation. 126
- Figure V.-21** : spectres proche infrarouge de la saponite 0,4K sous différentes humidités relatives. 128
- Figure V.-22** : spectres proche infrarouge de la saponite 0,7K sous différentes humidités relatives. 128
- Figure V.-23** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 K sous différentes humidités relatives : région des combinaisons de l'eau. 130
- Figure V.-24** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,4 K sous différentes humidités relatives : région des combinaisons de l'eau. 130
- Figure V.-25** : schémas de perturbation de molécules d'eau adsorbées sur un cation par les cations environnants. 132

- Figure V.-26** : représentation schématique des interactions cation – hydroxyles en fonction des positions relatives des feuillets et de la distance interlamellaire. L’astérisque représente la lacune de charge. Les segments reliant cation et atomes d’hydrogène représentent les interactions : impossibles en pointillés, possibles en traits pleins avec l’épaisseur du trait figurant l’intensité de perturbation. 134
- Figure VI.-1** : isotherme d’adsorption d’eau par gravimétrie de la bentonite MX-80. 142
- Figure VI.-2** : spectres proche infrarouge normés de la fraction fine de la bentonite MX-80 sous différentes humidités en adsorption. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . 142
- Figure VI.-3** : isotherme d’adsorption-désorption proche infrarouge normée de la fraction fine de la MX-80. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Proposition d’une échelle en nombre de molécules d’eau par cation  $\text{M}^+$ , en considérant l’échantillon échangé avec  $\text{M}^+$ . 144
- Figure VI.-4** : spectre proche infrarouge normé de la fraction fine de la MX-80 dégazée à  $P/P_0=10^{-6}$ . Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . 144
- Figure VI.-5** : spectres proche infrarouge normés de la fraction fine de la MX-80 sous différents  $P/P_0$  : a :  $2 \cdot 10^{-6}$  ; b : 0,006 ; c : 0,261 ; d : 0,549 ; e : 0,760 ; f : 0,907. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . 148
- Figure VI.-6** : spectres différence normés des spectres proche infrarouge de la Figure VI.-5.  $\alpha$  est la différence entre b et a. Normation des spectres par rapport à la quantité d’eau. 148
- Figure VI.-7** : comparaison des spectres proche infrarouge normés en adsorption et désorption de la montmorillonite extraite de la bentonite MX-80, à trois quantités d’eau. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Adsorption en trait plein et désorption en pointillé. Différence des spectres de désorption moins adsorption. 150
- Figure VI.-8** : spectres proche infrarouge normés de la bentonite MX-80 sous différentes humidités en adsorption. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . 152
- Figure VI.-9** : isotherme d’adsorption-désorption proche infrarouge normée de la bentonite MX-80. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Superposition de la gravimétrie d’adsorption d’eau, échelle en mmol/g. 154
- Figure VI.-10** : comparaison de différentes isothermes d’adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80. Normation des spectres par rapport à l’intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . 154

- Figure VI.-11** : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées des saponites 0,4 Na et Ca. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . 156
- Figure VI.-12** : comparaison des isothermes d'adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80 et de la fraction fine associée. 158
- Figure VI.-13** : comparaison des isothermes d'adsorption-désorption proche infrarouge normées de la bentonite MX-80 et de la fraction fine associée aux faibles humidités relatives. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Agrandissement de la Figure VI.-12. 158
- Figure VI.-14** : comparaison des spectres proche infrarouge normés en adsorption et désorption de la bentonite MX-80, à deux quantités d'eau. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4400 à 4650  $\text{cm}^{-1}$ . Adsorption en trait plein et désorption en pointillé. Différence des spectres de désorption moins adsorption. 160
- Figure VII.-1** : spectres proche infrarouge normés de la saponite 0,7 Na (A) et 0,4 Na (B) sous différentes humidités à 80°C, en adsorption. Normation des spectres par rapport à l'intégration du massif de combinaison des MgOH de 4250 à 4430  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres en gras présentent la fin de la sortie du sodium de sa cavité ditrigonale. 166
- Figure VII.-2** : isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées des saponites 0,4 et 0,7 Na à 80°C, respectivement carrés vides et pleins. Normation par rapport au nombre de cations. Superposition de l'isotherme d'adsorption d'eau par pesée (disques pleins, mmol/g) de la saponite 0,7 Na à 85°C. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation. 166
- Figure VII.-3** : comparaison des isothermes d'adsorption d'eau proche infrarouge normées à 30 et 80°C pour les saponites sodiques 0,4 et 0,7. Normation par rapport au nombre de cations. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation. 168
- Figure VII.-4** : comparaison des spectres de combinaison de l'eau normés de la saponite 0,7 Na à trois quantités d'eau à 30 et 80°C. Spectres de différence : 80°C moins 30°C. Normation par rapport à la quantité d'eau. 168
- Figure VIII.-1** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7. 174
- Figure VIII.-2** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7. Normation par rapport aux nombres de cations interfoliaires. Présentation d'une échelle en nombre de molécules d'eau par cation  $\text{M}^{z+}$ . 174
- Figure VIII.-3** : spectres des combinaisons de l'eau des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en fonction du nombre de molécules d'eau par cation  $\text{M}^{z+}$ . Normation des spectres par rapport à la quantité d'eau. 176-177-178

- Figure VIII.-4** : évolution du barycentre et de la valeur intégrée de la bande de combinaison de l'eau sur la saponite 0,7 Na en fonction de  $P/P_0$  : représentation qualitative et quantitative de l'eau adsorbée. 180
- Figure VIII.-5** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge de la saponite 0,7 Na. Présentation de l'eau totale et de la répartition en eau sur cation et auto-associée. 182
- Figure VIII.-6** : évolution du barycentre et de la valeur intégrée de la bande de combinaison de l'eau sur les saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en fonction de  $P/P_0$  : représentation qualitative et quantitative de l'eau adsorbée. 184-185
- Figure VIII.-7** : comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau sur les cations obtenues par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en quantité normée par rapport aux cations. Les nombres d'onde figurant dans l'encart de la légende correspondent aux valeurs maximales du barycentre nécessaires à la séparation en deux populations présentée en VIII.2.3. 185
- Figure VIII.-8** : comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau auto-associée obtenues par spectroscopie proche infrarouge des saponites sodiques, potassiques et calciques de charges 0,4 et 0,7 en quantité normée par rapport aux cations. Le nombre d'onde 5100  $\text{cm}^{-1}$  figurant dans l'encart de la légende correspond à la valeur minimale du barycentre nécessaire à la séparation en deux populations présentée en VIII.2.3. 186
- Figure VIII.-9** : isothermes d'adsorption d'eau par spectroscopie proche infrarouge de la bentonite MX-80. Présentation de l'eau totale et de la répartition en eau sur cation et auto-associée. 188
- Figure XI.-1** : représentation schématique de la ligne D16 de l'ILL. A4
- Tableau II.-1** : nombres d'onde des transitions fondamentales froides correspondant aux molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou HOD engagées dans différents complexes sous différentes perturbations. # extraits de Burneau, 1973 et ## extraits de Ayers and Pullin, 1976. 20
- Tableau III.-1** : nombres d'onde caractéristiques des différents types de silanol, en  $\text{cm}^{-1}$ . 58
- Tableau III.-2** : nombres d'onde caractéristiques de différentes structures possibles pour l'eau physisorbée, en  $\text{cm}^{-1}$ . 58
- Tableau IV.-1** : nombres d'onde expérimentaux ( $\text{cm}^{-1}$ ) de transitions vibrationnelles fondamentales, harmoniques et de combinaison de  $\text{H}_2\text{O}$ , HOD et  $\text{D}_2\text{O}$  dans  $\text{CCl}_4$ . Valeurs extraites de la thèse de A. Burneau (Burneau, 1973). -- non mesuré ou transition interdite. 100
- Tableau IV.-2** : récapitulatif des étapes d'hydratation de la saponite 0,7 Na. Contribution de chaque technique. 102
- Tableau V.-1** : résumé des paramètres des décompositions présentées Figure V.-2. Les données présentées en gras correspondent aux variables, les autres étant sous contraintes. La notation  $2\nu_i$

correspond à la bande harmonique,  $i=\{np, p\}$  représentant respectivement la bande des hydroxyles structuraux non perturbés puis perturbés par le sodium,  $\nu+2\delta$  et  $2\nu$  correspondant aux bandes de l'eau. 108

**Tableau V.-2** : calcul de la charge à partir des données de décomposition des spectres pour les charges 0,4 0,5 et 0,7.  $A(i)$  est l'aire de la bande  $i$  et  $2\nu_{np}$  et  $2\nu_p$  correspondent respectivement aux bandes harmoniques des hydroxyles structuraux non perturbés puis perturbés par le sodium. 112

**Tableau V.-3** : comparaison des nombres d'onde des bandes fondamentales et de combinaison. <sup>#</sup> : Figure V.-8 (IR) et Figure V.-9 (R) ; <sup>##</sup> : Rosasco and Blaha, 1980 ; <sup>###</sup> : Figure V.-7. 116

**Tableau V.-4** : résumé des paramètres des décompositions présentées Figure V.-11. Les données présentées en gras correspondent aux variables, les autres étant sous contraintes. La notation  $2\nu_i$  correspond à la bande harmonique,  $i=\{np, p\}$  représentant respectivement la bande des hydroxyles structuraux non perturbés puis perturbés par le potassium,  $\nu+2\delta$  et  $2\nu$  correspondant aux bandes de l'eau. 120

**Tableau V.-5** : densité de l'eau et molalité du sodium dans l'espace interfoliaire en fonction des charges et de  $P/P=$ . 126

**Tableau VI.-1** : composition de la bentonite MX-80 d'après le rapport Andra C RP OLEM 01-001. 140

**Tableau XI.-1** : paramètres utilisés pour les simulations GCMC pour chaque type d'atome. A8

**Tableau XI.-2** : paramètres de visualisation utilisés dans RasWin. A8

## XI.9. Article accepté à American Mineralogist

### **Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.**

Laurent J. Michot<sup>1</sup>, Isabelle Bihannic<sup>1</sup>, Manuel Pelletier<sup>1</sup>, Emmanuel Rinnert<sup>2,3</sup>, Jean-Louis Robert<sup>4</sup>

1. Laboratoire "Environnement et Minéralurgie", I.N.P.L.-ENSG-CNRS UMR 7569, Avenue du Charmois, BP40, 54501 Vandoeuvre CEDEX, France.

2. Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UHP-CNRS UMR 7564, 405 route de Vandœuvre, 54600 Villers-les-Nancy, France

3. ANDRA Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet 92298 CHATENAY MALABRY CEDEX, FRANCE

4. ISTO, UMR 6113, CNRS-Université d'Orléans, 1A, Rue de la Férollerie, 45071 Orléans CEDEX 2, France

#### **Abstract.**

This paper studies the hydration and swelling behavior of 4 synthetic Na-saponite samples of general formula  $\text{Na}_x (\text{Si}_{4-x}, \text{Al}_x) (\text{Mg}_3) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ , with  $x = 0.4, 0.5, 0.6$  and  $0.7$ . The combination of gravimetric water adsorption measurements and X-ray diffraction experiments under controlled water pressure allows to analyze the influence of layer charge on swelling mechanisms. When layer charge increases, swelling occurs for lower values of the chemical potential, i.e. at lower relative pressure. In parallel, as the cohesion between layers increases with increasing layer charge, a higher amount of water is needed to initiate swelling for higher charge samples. In this last case, due to the proximity of interlayer cations, the transition between the one layer and two-layer hydrate occurs before sodium cations are surrounded by a complete hydration sphere. This study also shows that the “one-layer” hydrate or the “two-layer” hydrate cannot be considered as defined states as they appear to be modified with both layer charge and relative pressure.

## Introduction.

Though widely studied, the hydration states and structural configuration of water molecules in the interlayer spaces of smectite clay samples remain an open question (Güven, 1992). Most experimental work has focussed on clays with octahedral charge deficit, i.e. montmorillonite and hectorite. The experimental techniques used for studying this problem include water adsorption measurements and X-ray diffraction studies (Mooney *et al.*, 1952; Omerod and Newman, 1983; Berend *et al.*, 1995, Cases *et al.*, 1997), infrared spectroscopy (Farmer and Russell, 1971; Prost, 1975; Cariati *et al.*, 1981, Sposito and Prost, 1982; Johnston *et al.*, 1992; Bishop *et al.*, 1994; Pelletier *et al.*, 1999a) neutron diffraction and neutron scattering (Cebula *et al.*, 1979; Hawkins and Egelstaff, 1980, Poinsignon *et al.*, 1987; Powell *et al.*, 1997; Poinsignon, 1997) and NMR spectroscopy (Conard, 1976; Woessner, 1980; Grandjean and Laszlo, 1989; Delville and Letellier, 1995; Weiss and Gerazimowicz, 1996). The general picture one can derive from all these experiments is that cation hydration is the main parameter controlling water uptake and swelling in montmorillonite and hectorite. Furthermore, in most cases, interstratified phases of zero, one, two and sometimes three-layer hydrates are encountered and water molecules linked to the cations and liquid-like confined water molecules are present in the interlayer region. This general picture is basically confirmed by numerous simulation studies (Delville, 1992, Boek *et al.*, 1995 a,b; Chang *et al.*, 1995; Delville, 1995; Sposito *et al.*, 1999; Young and Smith, 2000; Hensen *et al.*, 2001; Marry and Turq, 2003; Boek and Sprik, 2003).

Less studies have been devoted to clays with tetrahedral substitution such as beidellite (Glaeser and Mering, 1968; Ben Brahim *et al.*, 1984, 1986) or saponite (Farmer and Russell, 1971; Suquet *et al.*, 1975; 1977a; b, 1982, 1987). In that case, the interactions between water molecules and the clay surface can start to play a role as the oxygen atoms

located close to the tetrahedral substitution sites bear a negative charge that make them potential binding sites for water molecules. In addition, simulation results (Chang *et al.*, 1995) reveal that the existence of tetrahedrally charged sites modifies the position and dynamics of interlayer exchangeable cations, whose mobility is considerably reduced when compared to clays with octahedral charge deficits. The main consequence of tetrahedral charge localization is that the hydration states as seen by x-ray diffraction appear much more homogeneous with marked swelling steps (Glaeser and Mering, 1968; Suquet and Pézerat, 1987), thus revealing the importance of charge localization on water structure.

Relatively few studies have been devoted to the influence of layer charge on water structure in interlayer spaces. This parameter has generally been approached by using different clay samples (Cariati *et al.*, 1983; Suquet and Pézerat, 1987; Slade *et al.*, 1991; Laird, 1999) and/or by reducing the layer charge after Li exchange and subsequent heating (Sposito *et al.*, 1983; Laird, 1999). However, in all these cases charge distribution heterogeneity and the presence in natural samples of both octahedral and tetrahedral charge complicate data interpretation. For this reason, the use of synthetic clay samples such as variable charge saponites (Suquet *et al.*, 1977a) appears as an attractive alternative to study the behavior of tetrahedrally charged smectites. We then recently used a series of synthetic saponites to study the influence of layer charge on pillaring (Michot *et al.*, 1998), surface heterogeneity (Michot and Villiéras, 2002) and hydroxyl stretching (Pelletier *et al.*, 1999b; 2003). The aim of the present paper is to complete our knowledge of the hydration behavior of tetrahedrally charged clays by studying in parallel water uptake and structural swelling on synthetic saponite samples with varying layer charge.

## Experimental

### Synthesis

Synthetic saponites were prepared by Jean-Louis Robert at ISTO (Orléans, France) by hydrothermal treatment of hydrolyzed gels prepared by coprecipitation of Na, Mg, Al, and Si at pH = 14, according to a slightly modified version of the gelling method of Hamilton and Henderson (1968). The source of Na was sodium carbonate, the sources of Al and Mg were titrated solutions of their nitrates, and the source of Si was  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  (TEOS). The initial composition corresponding to the stoichiometry of the target saponite was hydrolyzed by slow addition of ammonia until a gel is obtained. This resulting gel was slowly dried up to  $\approx 200^\circ\text{C}$ . It was then calcined at  $600^\circ\text{C}$  by further temperature increase. The calcined material was crushed for homogenization. It was then introduced in Morey type externally heated pressure vessels in which the samples are insulated from the vessel wall by a silver coating. The hydrothermal reactor was then heated at  $400^\circ\text{C}$  under a 1000 bar water pressure. Samples were taken out after four weeks.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR confirm the single phase character (Delevoye *et al.* 2003; Pelletier *et al.* 2003). The resulting structural formula is:  $\text{Na}_x (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_3) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ , with  $0.35 \leq x \leq 1.0$ . The synthetic saponites will be referred to as SNa-x, where x is the theoretical layer charge per half unit cell. As shown by CEC measurements and  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS experiments (Pelletier *et al.*, 2003), for  $x \geq 0.7$ , some octahedral aluminum is present and the samples then present vermiculitic nature that is almost negligible for  $x = 0.7$  but starts being more significant for  $x \geq 0.8$ . For this reason, the present study will be limited to samples with layer charges of 0.4, 0.5, 0.6 and 0.7 per half unit cell.

## Methods

Controlled-Transformation-Rate Thermal Analysis (CTRTA), described by Rouquerol (1989), is coupled with a quadrupole mass-spectrometer. In this process, the heating rate is not fixed, but directly depends on the gas pressure generated by outgassing or reactions occurring during sample heating. Indeed, heating is stopped when the pressure is higher than a set-point defined by the user and performed at a chosen heating rate when the pressure is lower than the set-point. The experimental conditions selected in the present study were a sample mass of 300 mg, a residual set-point pressure of 2 Pa, and a heating rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , from 25 to  $1000^\circ\text{C}$ . The apparatus is coupled with a mass-spectrometer (Balzers QMG 420C) to identify and quantify gas emission.

Water vapor gravimetric adsorption experiments were carried out using a lab built quasi-equilibrium set-up designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance (Poirier *et al.*, 1987). Water vapor was supplied to the sample (thermostated at  $30^\circ\text{C}$ ) from a source kept at  $45^\circ\text{C}$ , at a slow flow rate to ensure quasi-equilibrium conditions at all times. The simultaneous recording of mass uptake and equilibrium pressure (gauge 0-100 torrs) directly yields the water vapor adsorption isotherm. The experimental conditions were a sample mass of around 100 mg and an outgassing at  $110^\circ\text{C}$  during 18 hours under a residual pressure of 1 Pa.

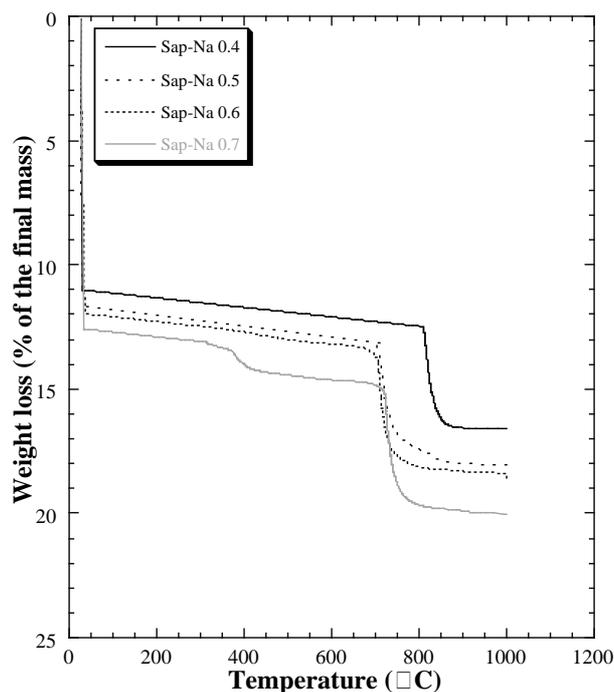
The evolution of X-ray diffraction patterns with water relative pressure was followed using a specially designed experimental set-up. An oriented sample of saponite mixed with kaolinite used as an internal non-swelling reference was placed inside a chamber allowing the control of relative humidity and temperature. The chamber kept at  $30^\circ\text{C}$  is connected to a water vapor source. The water relative pressure in the chamber is controlled by changing the temperature of the source. An Edwards pressure gauge (0-1000 mbars) is placed on the chamber for direct pressure measurements. This double measurement allows an

accuracy of  $\pm 0.01$  on relative pressure data. X-ray diffraction patterns are recorded simultaneously over  $30^\circ$  ( $\theta$ ) on an Inel CPS 120 curved detector using reflexion geometry with  $\text{CoK}\alpha$  radiation. Due to this geometry, the accuracy on  $d001$  values is not perfect especially at low angles and can be estimated at  $\pm 0.1$  Å. The sample is outgassed before experiment at  $30^\circ\text{C}$  under a residual pressure of 2 Pa during 24 hours. For each hydration state, equilibrium was checked by recording the evolution of X-ray diffraction patterns with time. The time for equilibrium was variable between 2 and 4 hours depending on the hydration pressure.

### Results

Controlled transformation rate thermal analysis results are presented in Figure 1 for the four saponite samples. All the samples display similar features, i.e. an important weight loss under vacuum at room temperature followed by an almost linear decrease in weight up to temperatures  $> 700^\circ\text{C}$ . The sample with the highest charge also displays an additional weight loss around  $400^\circ\text{C}$  that can be tentatively assigned to the dehydroxylation of layers containing small amounts of octahedral aluminum that was shown to exist for layer charges  $> 0.65$ . An important weight loss is then observed corresponding to approximately 5 % of the final mass of the calcined product. As mass spectra revealed that water is by far the major species released by the sample, the high temperature weight loss can be assigned to the dehydroxylation of the layer which, according to the theoretical structural formulae, should account for 4.9 % of the final mass. The dehydroxylation temperature shifts towards higher temperature with decreasing layer charge, the most important effect being observed for the saponite with a layer charge of 0.4 whose dehydroxylation temperature is shifted by approximately  $50^\circ\text{C}$ . CTRTA results also provided information about the initial state of the samples when

they are pretreated under vacuum prior to water adsorption experiments and X-ray measurements. Table 1 therefore shows the amount of water expressed in number of molecules per sodium cation under vacuum at room temperature and under vacuum at  $110^\circ\text{C}$ . It appears that for all the samples an average of around 0.6 water molecules remained adsorbed on the cations once the sample was put under vacuum. Heating at  $110^\circ\text{C}$  did not remove much more water molecules.



**Figure 1: Controlled Transformation Rate Thermal Analysis curves of the four synthetic Na-saponite samples.**

Layer charge per half unit cell	0.4	0.5	0.6	0.7
H <sub>2</sub> O molecules/cation at 25°C	0.7	0.6	0.6	0.7
H <sub>2</sub> O molecules/cation at 110°C	0.6	0.5	0.5	0.6

**Table 1 : Number of remaining water molecules per cation after outgassing at room temperature and at  $110^\circ\text{C}$ .**

The water adsorption-desorption isotherms of the four saponite samples are presented in Figure 2. Compared with water adsorption isotherms obtained for Na-montmorillonite samples (Berend et al, 1995), the present adsorption curves exhibit much sharper features with well-defined steps and pseudo-plateaus.

At low relative pressure, the isotherms display strong differences with layer charge that tend to fade away at higher pressure. Differences with layer charge are illustrated in Figure 3 that presents the adsorption branches for the four layer charges. In the four cases, in the first adsorption stages (inset in Figure 3), the amount of water adsorbed increases only slightly. This occurs up to a relative pressure of around 0.05, 0.03, 0.02 and 0.015 for Sap-Na 0.4 to Sap-Na 0.7, respectively. This first stage is followed by a strong increase in the amount of water adsorbed, which sharpens with increasing layer charge. In addition, an inflexion point located approximately at the middle of this step is more and more visible with increasing layer charge. This sharp increase in adsorbed amount is followed by a pseudo plateau where the amount of water adsorbed only increases slightly. For higher relative pressures a second step is observed, the position of which shifts towards lower pressure with increasing layer charge. Finally, at high relative pressure, the isotherms display an important increase in adsorbed amount and the curves tend to merge. The desorption branches (Figure 2) exhibit significant hysteresis for the four samples investigated and the evolution observed on the adsorption branch is reproduced in desorption except for the very low-pressure range. The hysteresis at medium relative pressure around 0.50 can tentatively be assigned to the presence of mesopores in the clay film. In contrast, the low-pressure hysteresis cannot be interpreted as resulting from the presence of pores. It may be due to the quasi-equilibrium technique and would then correspond to points that are not truly at equilibrium. It could also be linked to structural features that will be discussed further. The evolution of interlayer spacing

with water pressure is presented in Figure 4 for the four saponite samples both in adsorption and desorption. The patterns observed follow the water adsorption isotherms with strong increases in d-spacing corresponding to the steps observed on the water adsorption isotherms and nearly constant d-spacings in ranges where the water adsorbed amount varies only marginally. Under vacuum, the interlayer distances are similar for the four saponite samples around 10.1 Å. The d-spacings are also very close in the “one-layer hydrate” around 12.4 Å and in the “two-layer hydrate” around 15.2 Å. No distance higher than 15.2 Å is ever observed even at very high relative pressure. Swelling starts at lower relative pressure for increasing layer charges. For a relative pressure of 0.05, the d-spacing values are equal to 10.8, 11.3, 11.45 and 11.8 Å for Sap-Na 0.4 to Sap-Na 0.7, respectively. In the pseudo-plateau region, the d-spacings are not strictly constant and increase slightly. This increase appears to depend on layer charge, lower charge samples displaying a stronger increase. The second swelling stage also starts earlier with increasing layer charge. It occurs for approximate relative pressures of 0.60, 0.55, 0.55 and 0.50 for Sap-Na 0.4 to Sap-Na 0.7, respectively. A similar evolution can be observed in desorption as d-spacings of around 13 Å are obtained for relative pressures of 0.53, 0.44, 0.42 and 0.38 for Sap-Na 0.4 to Sap-Na 0.7, respectively. It must be pointed out that at very low relative pressure, the hysteresis observed on the water adsorption isotherms is perfectly reproduced in the evolution of d-spacings which unambiguously shows that such a feature is not due to the quasi-equilibrium procedure used for determining water adsorption-desorption isotherms.

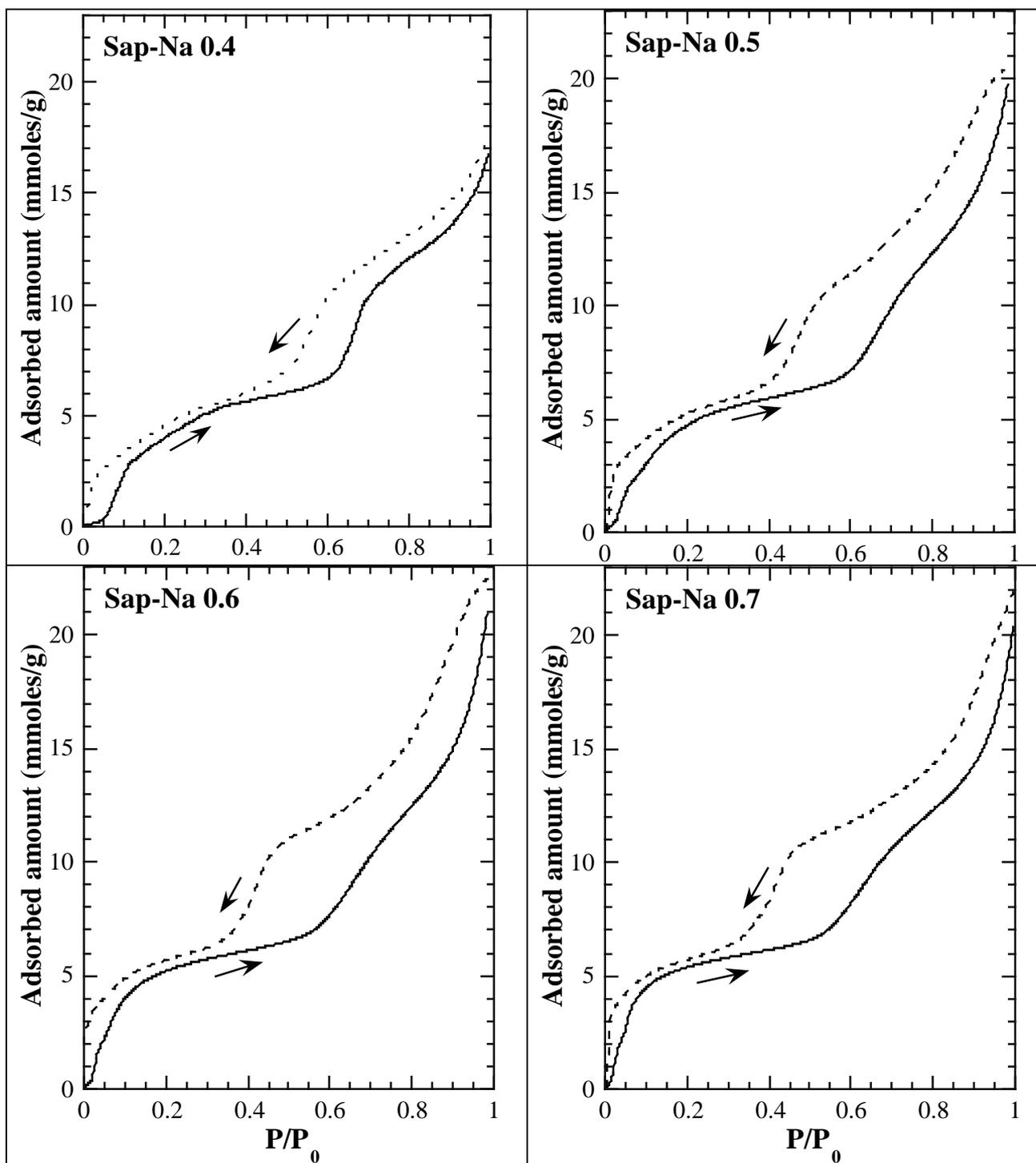


Figure 2: Water adsorption-desorption isotherms obtained on the Na-saponite samples at 303K.

A: Sap-Na 0.4. B: Sap-Na 0.5. C: Sap-Na 0.6. D: Sap-Na 0.7.

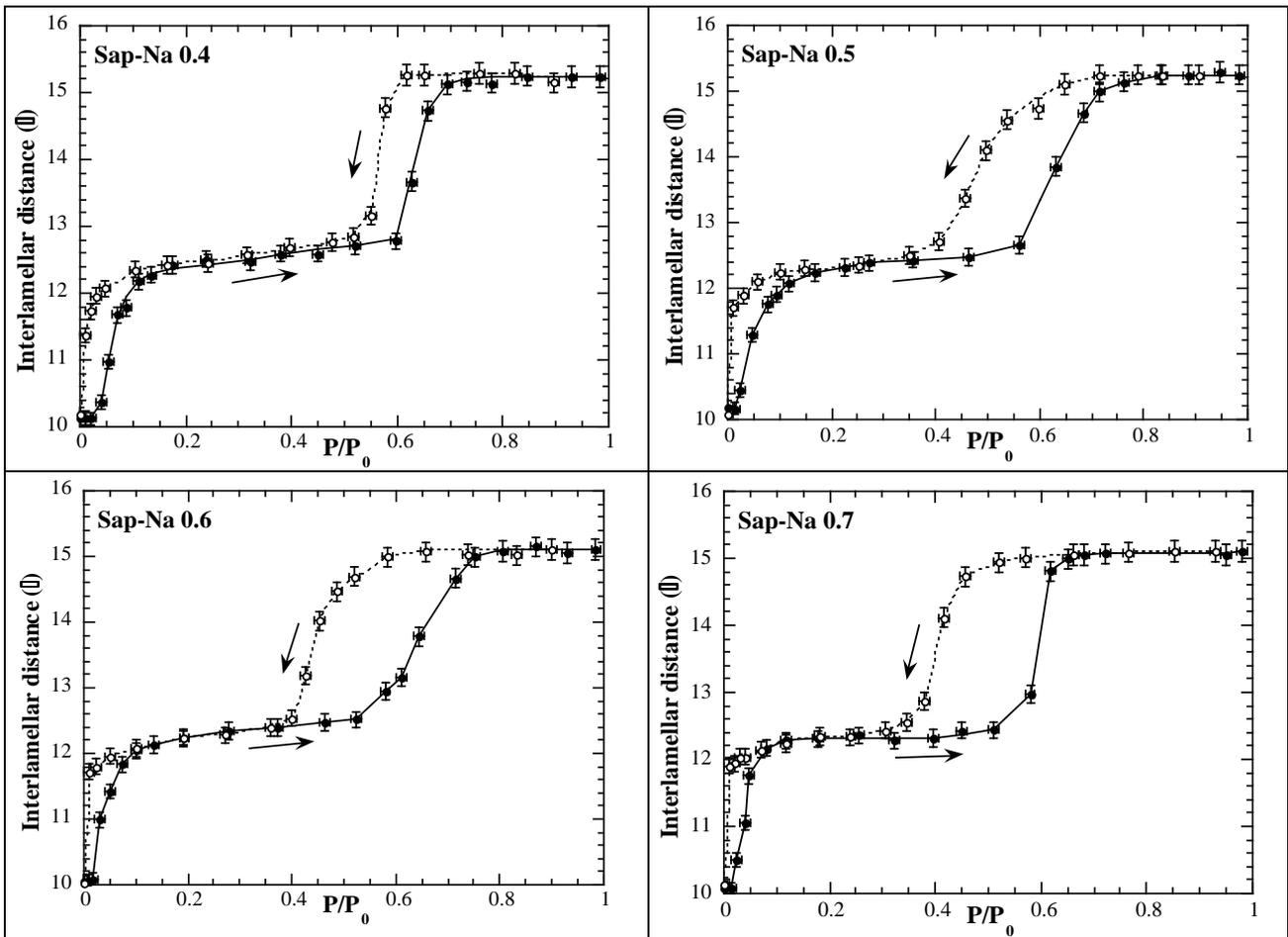


Figure 4: Evolution of the interlayer distance as a function of water relative pressure for the Na-saponite samples at 303K. A: Sap-Na 0.4. B: Sap-Na 0.5. C: Sap-Na 0.6. D: Sap-Na 0.7.

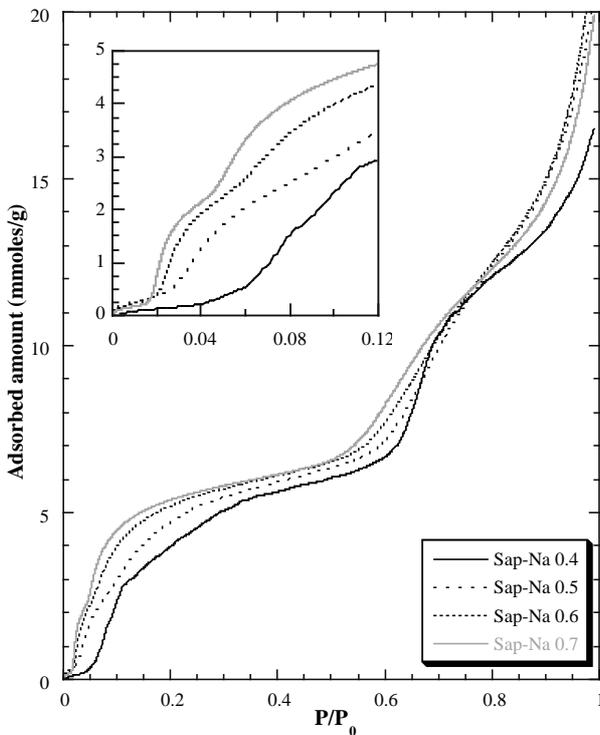


Figure 3: Water adsorption isotherms obtained on the four Na-saponite samples at 303K.

### Discussion.

The combination of water adsorption measurements and x-ray diffraction experiments under controlled water pressure on synthetic clay samples can be exploited to assign the various steps observed on the adsorption isotherms.

The initial low water uptake does occur without any associated swelling, which reveals that the first water molecules adsorb on the external surfaces of the clay particles before entering the interlayer domains. Taking into account gas adsorption data previously obtained (Michot and Villieras, 2002) on the same series of synthetic saponites, further information can be obtained. Using argon and nitrogen adsorption, the external surface area of the “dry” clay, i.e. the clay outgassed at 110°C under vacuum, could be determined and a distinction between basal and edge

Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.

American Mineralogist.

Michot, L.J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L.

surfaces could be obtained. Table 2 presents a comparison between the number of water molecules adsorbed in this initial stage and the number of Na<sup>+</sup> cations present on the external clay surfaces under the assumption that the distribution of cations is the same in the interlayer as on the external surfaces. It appears that this initial stage could correspond to the completion of one hydration sphere for the low-charge sample (Sap-Na 0.4) and of only a partial hydration sphere for the more charged samples (Sap-Na 0.5 to 0.7). For higher relative pressure water molecules start entering the interlayer space, as revealed by the evolution of the X-ray diffractograms. Distinguishing water adsorbed in the interlayer space from water adsorbed on the external surfaces is a rather difficult task as (i) the adsorbed layer(s) on the external surfaces may not be continuous; indeed in the case of Mg-smectites with variable layer charge Laird (1999) proposes that water adsorption on the external surfaces

occurs only on cations and (ii) moderate delamination could occur upon water adsorption thus modifying the amount of external surfaces. Still it is possible to obtain an estimate of the amount of water adsorbed on the external surfaces by using the t-plot data provided by Hagymassy *et al.* (1969), assuming that the external surfaces remain constant along the water adsorption isotherm and equal to the surfaces determined under vacuum by argon adsorption. According to such a treatment, external water accounts for only a few % of the total amount of adsorbed water. Another alternative for estimating the amount of water adsorbed on the external surfaces would be to assume as proposed by Laird (1999) the adsorption of 24 H<sub>2</sub>O molecules per charged site on the external surface. The use of such a treatment would lead to amounts of external water slightly less than those deduced using the t-plot treatment.

Layer charge per half unit cell	0.40	0.50	0.60	0.70
External surface area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	22.9	53	48.1	26.5
Basal surface area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	18.9	45	41	23.6
Edge surface area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	4	8	7.1	2.9
Na <sup>+</sup> cations on the external surface per g	1.6 10 <sup>19</sup>	4.6 10 <sup>19</sup>	5 10 <sup>19</sup>	3.4 10 <sup>19</sup>
Water molecules adsorbed in the first stage per g	1.1 10 <sup>20</sup>	1.9 10 <sup>20</sup>	1.9 10 <sup>20</sup>	1.2 10 <sup>20</sup>
Water molecules per external Na <sup>+</sup> cation	7.1	4.1	3.9	3.5

**Table 2**

Using these calculated data, it was possible to replot the evolution of interlayer spacings as a function of the amount of water adsorbed in the interlayer region. Figure 5 presents the result of such a treatment for the four saponite samples. A few interesting facts appear (i) All the samples exhibit a significant hysteresis in the region of relative pressure corresponding to the transition from the “one-layer” hydrate to the “two-layer” hydrate, the amplitude of which decreases with increasing layer charge. In this domain, the amount of water adsorbed on the desorption branch is always higher than that corresponding to the adsorption branch. Such a feature

has been observed in numerous studies dealing with the swelling of smectite clays (e.g. Ormerod and Newman, 1983; Fu *et al.*, 1990; Boek *et al.*, 1995a; Komadel *et al.*, 2002). According to Ormerod and Newman (1983), this hysteresis can be ascribed to an increase in the interlamellar volume at the expense of the external surfaces upon aging, an explanation also embraced by Komadel *et al.* (2002). A more detailed explanation is put forward by Fu *et al.* (1990) who propose that irreversibility arises from small strains set up within the clay layer structure. According to such a scheme, water adsorption increases the degree of order of the structure, that is not entirely lost until desorption is

essentially finished. Taking into account the evolution of the hysteresis with layer charge (Figure 5), this latter explanation could apply to the case of saponites, as order in the “dry” state increases with layer charge which could then reduce the extent of hysteresis. Still, the presence of a hysteresis could also be assigned to the presence of pores in the clay films used for the experiments. Indeed, clay films were shown to exhibit a wide range of pore sizes with significant amount of pores in the range between 4 and 20 nm (Bihannic, 1999; Neaman *et al.*, 2003). Due to capillary condensation in those pores, for a given relative pressure in the range 0.4-0.8, the adsorbed amount on the desorption branch is higher than that on the adsorption branch. As the aspect ratio of the clay particles increases with layer charge (Michot and Villieras, 2002), the porosity in the deposited films could then decrease with increasing layer charge, which could lead to the observed decrease in the extent of the hysteresis loop. Without any further experimental investigation, it is difficult to choose between the two proposed hypotheses and a combination of both effects (ordering and porosity) could well be at the origin of the observed hystereses.

(ii) At low relative pressure, the adsorption and desorption branches of the curves  $d(001) = f(Q_{ads})$  are superimposed. This shows that the difference observed on the water adsorption isotherm in the low pressure region must be assigned to different activation energies. The activation energy required in adsorption to initiate the swelling process is different from that needed to go back to the initial state in desorption. Such a behavior was previously observed in a study dealing with the swelling behavior of Na-magadiite (Eypert-Blaison *et al.*, 2001).

In order to better approach the effect of layer charge on swelling behavior, Figure 6 presents a comparison of the evolution of the interlayer distances as a function of adsorbed amounts for the four saponite samples. It appears that the amount of water required to initiate swelling decreases with decreasing layer charge

in both the transition from the non swelled state to the “one-layer” hydrate and the transition between the “one-layer” and “two-layer” hydrate. Such a tendency is more marked in the first transition. Indeed, a spacing of 12.4 Å is reached for adsorbed amounts of 3.7, 4.4, 4.8 and 5.8 mmol/g for Sap-Na 0.4 to Sap-Na 0.7, respectively. In terms of swelling mechanisms, it can be fruitful to re-plot the same data as a function of the number of water molecules per Na<sup>+</sup> cation, taking into account the initial state as deduced from CTRTA results. The results of such a treatment are presented in Figure 7. It appears that the tendency observed in Figure 6 for the first transition are confirmed in this plot, i.e., the number of water molecules per cation required to initiate swelling decreases with decreasing layer charge. The d-spacing corresponding to the “one-layer” hydrate is reached whatever the charge for 3 to 4 water molecules per sodium cation. Strong differences are then observed in the transition region between the “one-layer” to the “two-layer” hydrate. For the saponite with the lower charge (Sap-Na 0.4), the transition starts occurring when around 6 water molecules per sodium cation are adsorbed, i.e., when the first hydration sphere of the sodium cation is complete. For increasing charges, this transition shifts towards lower values of around 5.0, 4.5 and 4.0 water molecules for Sap-Na 0.5 to Sap-Na 0.7, respectively. This suggests that for high charge samples, the space between interlayer sodium cations is not sufficient to accommodate a complete hydration sphere.

The effect of layer charge on swelling can then be summarized as follows. When layer charge increases, the higher concentration of cations in the interlayer space becomes more efficient for attracting water molecules as swelling occurs for lower values of the chemical potential, i.e. at lower relative pressure. In parallel, as the cohesion between layers increases with increasing layer charge, a higher amount of water is needed to initiate swelling. In addition, due to the proximity between cations in high charge samples, a complete hydration shell cannot be filled in the one

Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.

American Mineralogist.

Michot, L.J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L.

layer hydrate state and further swelling then occurs before completion of the first hydration shell. This study also shows that the “one-layer” hydrate or the “two-layer” hydrate cannot be considered as defined states as they appear to be modified with both layer charge and relative pressure. Many questions still remain open regarding the evolution of the status of

adsorbed water molecules with layer charge, the activation process required to initiate swelling and the structure and dynamics of adsorbed water molecules. Such information could be obtained from spectroscopic measurements under controlled water pressure and Monte Carlo simulations that are currently being performed.

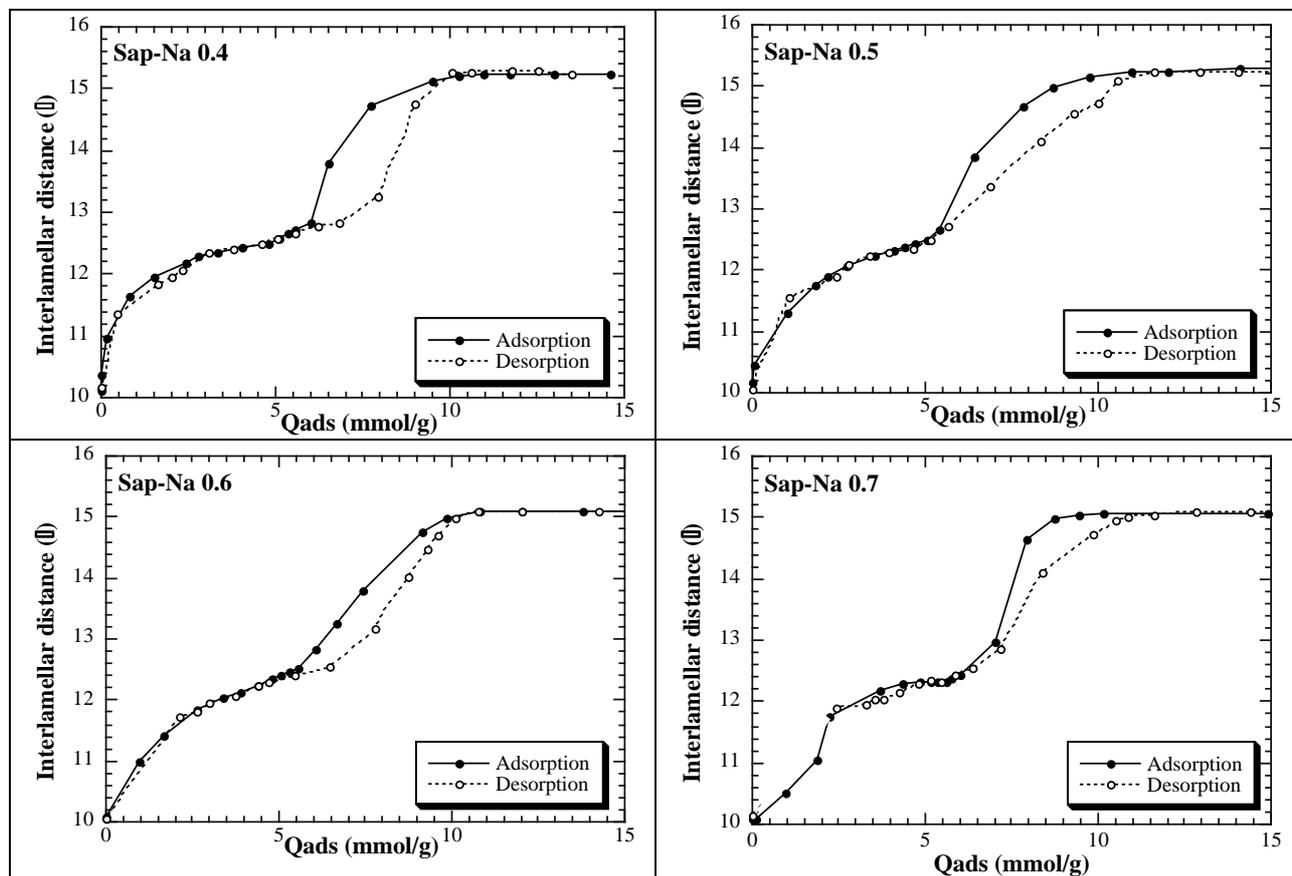
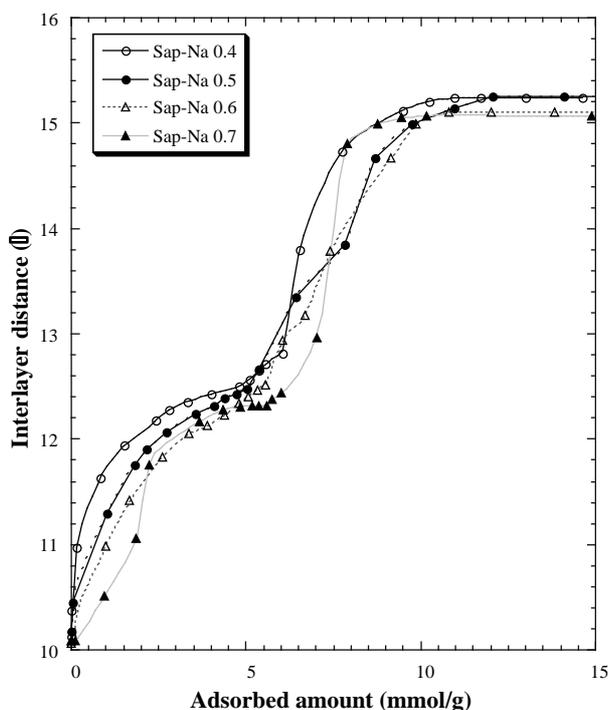
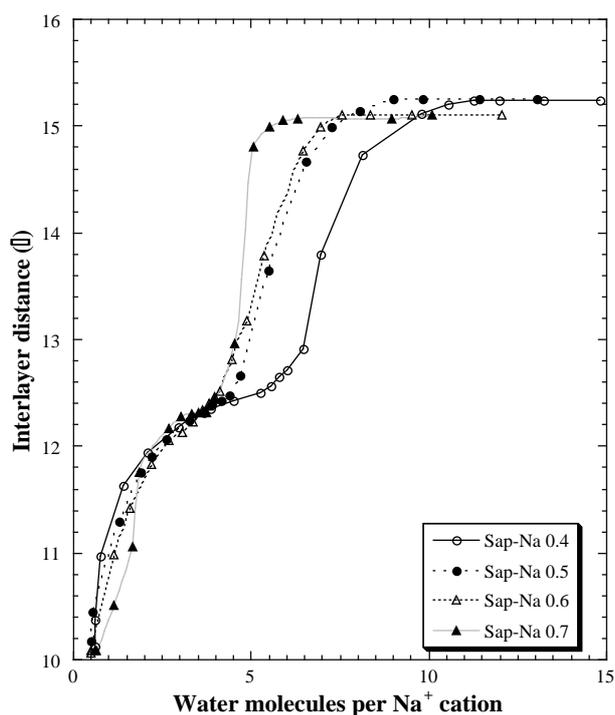


Figure 5: Comparison of the evolution of the interlayer distance of Sap-Na 0.4 plotted as a function of A. Water relative pressure. B. Adsorbed amount.



**Figure 6: Evolution of the interlayer distance as a function of adsorbed amount for the Na-saponite samples at 303K.**



**Figure 7: Evolution of the interlayer distance as a function of number of water molecules per sodium cation for the Na-saponite samples at 303K.**

**Acknowledgements.**

This research is a part of a Ph.D. study initiated, followed and supported by Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), the French national radioactive waste management agency, in the framework of its program on the geochemical behavior of bentonite engineered barrier. We would also like to thank Dr Alfred Delville and Dr Bernard Humbert for very useful discussions.

**References.**

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.

Ben Brahim, J., Armagan, N.; Besson, G. and Tchoubar, C. (1986) Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites et stabilité relative des couches d'eau insérées. *Clay Minerals*, 21, 111-124.

Berend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Masion, A. and Thomas, F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites. 2 : The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> exchanged forms. *Clays & Clay Minerals*, 43, 324-336.

Bihannic, I. (1999) Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse Université d'Orléans.

Bishop, J.L., Pieters, C.M. and Edwards, J.O. (1994) Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*, 42, 702-716.

Boek, E.S., Coveney, P.V. and Skipper, N. T. (1995a) Molecular modelling of clay hydration. A study of hysteresis loops in the swelling curves of Na-montmorillonite. *Langmuir*, 11, 4629-4631.

Boek, E.S., Coveney, P.V. and Skipper, N. T. (1995b) Monte Carlo molecular modelling studies of

Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.

*American Mineralogist*.

Michot, L.J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L.

hydrated Li- Na- and K-montmorillonites. Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 12608-12617.

Boek, E.S. and Sprik, M. (2003) Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 3251-3256.

Cariati, F., Erre, L., Micera, G., Piu, P. and Gessa, C. (1981) Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonite as studied by near infrared spectroscopy. *Clays & Clay Minerals*, 29, 157-159.

Cariati, F., Erre, L., Micera, G., Piu, P. and Gessa, C. (1983) Effects of layer charge on the near infrared spectra of water molecules in smectites and vermiculites. *Clays & Clay Minerals*, 31, 447-449.

Cases, J.M., Berend, I., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J. and Thomas, F. (1997) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites. 3 : The  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  exchanged forms. *Clays & Clay Minerals*, 45, 8-22.

Cebula, D.J., Thomas, R.K., Middleton, S., Ottewill, R.H. and White, J.W. (1979) Neutron diffraction from clay/water systems. *Clays & Clay Minerals*, 27, 39.

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.

Conard, J. (1976) Structure of water and hydrogen bonding in clays studied by  $^7Li$  and  $^1H$  NMR In "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" ACS Symposium series n° 34, 85-93.

Delevoye, L., Robert, J-L. and Grandjean, J. (2003)  $^{23}Na$  2D 3QMAS NMR and  $^{29}Si$ ,  $^{27}Al$  MAS NMR investigation of Laponite and synthetic saponites of variable interlayer charge. *Clay Minerals*, 38, 63-69.

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. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2033-2037.

Delville, A. and Letellier, M. (1995) Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous conditions: an NMR study of the clay water interface. *Langmuir*, 11, 1361-1367.

Eypert-Blaison, C., Sauzéat, E., Pelletier, M., Michot, L.J., Villieras, F. and Humbert, B. (2001) Hydration mechanisms and swelling behavior of Namagadiite. *Chemistry of Materials*, 13, 1480-1486

Farmer, V.C. and Russell, J.D. (1971) Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Transactions Faraday Society*, 67, 2737-2749.

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, 485-490.

Glaeser, R. and Méring, J. (1968) Domaines d'hydratation homogènes des smectites. *Comptes rendues de l'Académie des Sciences Série D*, 267, 463-466.

Grandjean, J. and Laszlo, P. (1989) Deuterium nuclear magnetic resonance studies of water molecules restrained by their proximity to a clay surface. *Clays & Clay Minerals*, 37, 403.

Güven, N. (1992) Molecular aspects of clay-water interactions. In "Clay-Water Interface and its Rheological Implications" Güven, N., Pollastro, R.M. Eds. The Clay Minerals Society, Boulder, Co. 2-79.

Hagimassy, J. Jr., Brunauer, S. and Mikail, R.S.H. (1969) Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves for water vapor. *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 485-491.

Hamilton, D.L. and Henderson, C.M.B. (1968) The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineralogy Magazine*, 36, 832-838.

Hawkins, R.K. and Egelstaff, P.A. (1980) Interfacial water structure in montmorillonite from

Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.

American Mineralogist.

Michot, L.J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L.

neutron diffraction experiments. *Clays & Clay Minerals*, 28, 19-28.

Hensen, E.J.M., Tambach, T.J., Blik, A. and Smit, B. (2001) Adsorption isotherms of water in Li, Na and K-montmorillonite by molecular simulation. *Journal of Chemical Physics*, 115, 3322-3329.

Johnston, C.T., Sposito, G. and Erickson, C. (1992) Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*, 40, 722-730.

Komadel, P., Hrobarikova, J., Smrcok, L. and Koppelhuber-Bitschnau, B. (2002) Hydration of reduced-charge smectite. *Clay Minerals*, 37, 543-550.

Laird, D.A. (1999) Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates. *Clays & Clay Minerals*, 47, 630-636.

Marry, V. and Turq, P. (2003) Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 1832-1839.

Michot, L.J. and Villiéras, F. (2002) Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge. *Clay Minerals*, 37, 39-57.

Michot, L.J., Villiéras, F., Lambert, J-F., Bergaoui, L., Grillet, Y. and Robert, J-L. (1998) Surface heterogeneity in micropores of pillared clays : the limits of classical pore-filling mechanisms. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3466-3476.

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.

Neaman, A., Pelletier, M., Villiéras, F. (2003) The effects of exchanged cation, compression and heating on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 22, 153-168.

Omerod, E.C. and Newman, A.C.D. (1983) Water sorption on Ca-saturated clays : II. Internal and Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.

*Clay Minerals*, 18, 289-299.

Pelletier, M., Michot, L.J., Barrès, O., Humbert, B., Petit, S., and Robert, J.-L. (1999b) Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals*, 34, 439-445.

Pelletier, M., Michot, L.J., Humbert, B., Barrès, O., d'Espinose de la Caillerie, J-B. and Robert, J.-L. (2003) Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals : a vibrational study of synthetic Na and K-saponites. In press *American Mineralogist*.

Pelletier, M., Thomas, F., de Donato, P., Michot, L.J. and Cases, J.M. (1999a) Infrared spectroscopic study of water vapor adsorption-desorption by homoionic montmorillonites. The bending mode. In *Clays for our future. Proceedings of the 11th International Clay Conference, Ottawa Canada*. Kodama, H., Mermut, A.R., Torrance, J.C. (Eds) 555-560.

Poirier, J. E., François, M., Cases, J. M. and Rouquerol, J. (1987) Study of water adsorption on Na-Montmorillonite: New data owing to the use of a continuous procedure: in *Proceedings of the second Engineering Foundation Conference on Fundamentals of Adsorption*, A. I. Liapis Ed., AIChE. Pub, New-York, 473-482.

Poinsignon, C. (1997) Proton conductivity and water dynamics in swelling clays. *Solid State Ionics*, 97, 399-407.

Poinsignon, C., Estrade-Schwarzckopf, J., Conard, J. and Dianoux, A.J. (1987) Water dynamics in the clay water system : A Quasi-Elastic Neutron Scattering study. In "Proc. Intl. Clay Conference, Denver", Schultz, L.G., Van Olphen, H., Mumpton, F.A. Eds. The Clay Minerals Society, p. 284-291.

Powell, D.H., Tongkhao, K., Kennedy, S.J. and Slade, P.G. (1997) A neutron diffraction study of interlayer water in sodium Wyoming montmorillonite

*American Mineralogist*.

Michot, L.J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L.

using a novel difference method. *Clays Clay Minerals*, 45, 290-294.

Prost, R. (1975) Etude de l'eau d'hydratation des argiles: interactions eau-minéral et mécanismes de la rétention de l'eau. II. Etude d'une smectite (hectorite). *Annales d'Agronomie*, 26, 463-535.

Rouquerol, J. (1989) Controlled transformation rate thermal analysis: the hidden face of thermal analysis. *Thermodynamica Acta*, 144, 209-224.

Slade, P.G., Quirk, J.P. and Norrish, K. (1991) Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation with layer charge. *Clays & Clay Miner.*, 39, 234.

Sposito, G., Park, S-H. and Sutton, R. (1999) Monte Carlo simulation of the total radial distribution function for interlayer water in sodium and potassium montmorillonites. *Clays & Clay Minerals*, 47, 192-200.

Sposito, G. and Prost, R. (1982) Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, 82, 553-573.

Sposito, G., Prost, R. and Gaultier, J-P. (1983) Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced charge Na/Li montmorillonites. *Clays & Clay Minerals*, 31, 9-16.

Suquet, H, de la Calle, C. and Pézerat H. (1975) Swelling and structural organization in Saponite. *Clays Clay Minerals*, 23, 1-9.

Suquet, H, Iiyama, J.T., Kodama, H., and Pézerat H. (1977a) Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge. *Clays and Clay Minerals*, 25, 231-242.

Suquet, H and Pézerat H. (1987) Parameters influencing layer stacking types in saponite and vermiculite: a review. *Clays and Clay Minerals*, 35, 353-362.

Suquet, H., Prost, R. and Pezerat, R. (1977b) Etude par spectroscopie infrarouge de l'eau adsorbée par la saponite-calcium. *Clay Minerals*, 12, 113-126.

Suquet, H., Prost, R. and Pezerat, R. (1982) Etude par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X des interactions cations-feuillets dans les

Hydration and swelling of synthetic Na-saponites : Influence of layer charge.  
American Mineralogist.

Michot, L.J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L.

phases à 14.6, 12.2 et 10.1 Å d'une saponite-Li de synthèse. *Clays and Clay Minerals*, 17, 225-235.

Weiss Jr, C.A. and Gerasimowicz, W.V. (1996) Interaction of water with clay minerals as studied by <sup>2</sup>H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 265-271.

Woessner, D.E. (1980) An NMR investigation into the range of the surface effect on the rotation of water Molecules. *Journal of Magnetic Resonance*, 39, 297-309.

Young, D.A. and Smith, D.E. (2000) Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 9163-9170.

## XI.10. Article soumis à Journal of Physical Chemistry B

### **Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.**

Emmanuel Rinnert<sup>1,2</sup>, Cedric Carteret<sup>1</sup>, Bernard Humbert<sup>1</sup>, Giovanna Fragneto-Cusani<sup>3</sup>, John D.F. Ramsay<sup>4</sup>, Alfred Delville<sup>5</sup>, Jean-Louis Robert<sup>6</sup>, Isabelle Bihannic<sup>7</sup>, Manuel Pelletier<sup>7</sup>, Laurent J. Michot<sup>7</sup>.

1. Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UHP-CNRS UMR 7564, 405 route de Vandœuvre, 54600 Villers-les-Nancy, FRANCE

2. ANDRA Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet 92298 Chatenay Malabry CEDEX, FRANCE .

3. Institut Laue-Langevin B.P. 156 38042 Grenoble CEDEX FRANCE

4. Institut Européen des Membranes CNRS UMR 5635 1919, route de Mende, 34293 Montpellier, FRANCE

5. Centre de Recherche sur la Matière Divisée. CNRS-Université d'Orléans, UMR 6619, 1B, Rue de la Férollerie, 45071 Orléans CEDEX 2, FRANCE

6. ISTO, UMR 6113, CNRS-Université d'Orléans, 1A, Rue de la Férollerie, 45071 Orléans CEDEX 2, FRANCE

7. Laboratoire "Environnement et Minéralurgie", I.N.P.L.-ENSG-CNRS UMR 7569, Avenue du Charmois, BP40, 54501 Vandoeuvre CEDEX, FRANCE

#### **Abstract.**

The interaction of water with a synthetic saponite clay sample with a layer charge of 1 per unit cell was investigated by following along water adsorption and desorption (i) the adsorbed amount by gravimetric and near-infrared techniques (ii) the interlayer distance and arrangement of water molecules in the interlayer by X-ray and neutron diffraction under controlled water pressure, (iii) the molecular structure and interaction of adsorbed water molecules by near infrared (NIR) and Raman spectroscopy under controlled water pressure. The results thus obtained were confronted with Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. Using such an approach, various well distinct hydration ranges can be distinguished. In the two first ranges, at low water relative pressure, adsorption occurs on external surfaces only with no swelling associated. The next range corresponds to the adsorption of water molecules around the interlayer cation without removing it

from its position on top of the ditrigonal cavity of the tetrahedral layer and is associated with a limited swelling. In the following range, the cation is displaced towards the mid- interlayer region. The interlamellar spacing thus reached, around 12.3 Å, corresponds to what is classically referred to as a “one-layer” hydrate whereas no water layer is present in the interlayer region. The next hydration range corresponds to the filling of the interlayer at nearly constant spacing. This leads to the formation of a well-organized network of interlayer water molecules with significant interactions with the clay layer. The structure thus formed leads to a complete extinction of the 001 line in D<sub>2</sub>O neutron diffraction patterns that are correctly simulated using directly the molecular configurations derived by GCMC. The next range ( $0.50 < P/P_0 < 0.80$ ) corresponds to the final swelling of the structure to reach d-spacing values of 15.2 Å, (usually referred to the “two layer” hydrate). It is associated with the development of a network of liquid-like water molecules more structured than in bulk water without any clear layering. The final hydration range at high relative pressure mainly corresponds to the filling of pores between clay particles.

## I. Introduction

Despite numerous experimental and simulation studies, the structural and dynamical properties of water molecules in the interlayer spaces of smectite clay samples remain partially unknown. Most experimental work has focussed on natural clays with octahedral charge deficit, i.e. montmorillonite and hectorite. The different thermodynamical status has been characterized and quantified by water adsorption and immersion enthalpy measurements<sup>1-3</sup>. The evolution of swelling with water activity has generally been investigated using X-ray diffraction<sup>1-6</sup> or neutron diffraction<sup>7,8</sup>. The status of adsorbed water molecules has often been examined using vibrational spectroscopies under controlled water pressure<sup>9-15</sup> or NMR spectroscopy<sup>16-20</sup>. Finally, the dynamical properties can be derived from neutron scattering experiments<sup>21-23</sup>, dielectric measurements<sup>24-26</sup>, NMR relaxometry<sup>27-28</sup> or echo attenuation under pulsed field gradient measurements<sup>29-30</sup>. These experiments tend to show that cation hydration is the main parameter controlling water uptake and swelling in montmorillonite and hectorite for water activities  $\leq 0.98$ , i.e. under the so-called crystalline swelling regime<sup>5</sup>. This general picture is basically confirmed by numerous simulation studies<sup>31-40</sup> that can be used to study both the structural and dynamical properties of confined water molecules.

However, due to the important heterogeneity of natural clay samples, the interpretation of the results and comparisons between them can be sometimes difficult. For instance, the existence of interstratified states of various layer hydrates in Wyoming montmorillonite<sup>1-3</sup> could either be truly due to thermodynamics or result from the existence in the sample of various layers having different composition and charge. In addition, the complexity of the layer structure of natural clay samples can be a drawback for molecular dynamics simulations as it makes the choice

of a representative layer structure rather difficult. For these reasons, the use of synthetic clay samples appears as a fruitful alternative for a proper understanding of the physical chemistry of clay minerals<sup>41</sup>. In that context, we recently used a series of synthetic saponites of general formula  $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_x$  with  $0.70 \leq x \leq 2.0$ <sup>42-48</sup>. In such swelling clay minerals, the charge is located in the tetrahedral layer, i.e. close to the interlayer domain. Thus, the oxygen atoms located close to the tetrahedral substitution sites that bear a negative charge could represent binding sites for water molecules. Furthermore, the use of such a series of synthetic samples allows studying the influence of layer charge on the behavior of clay minerals. In the present paper, we will focus on one synthetic saponite sample with a layer charge of 1.0 per unit cell and study its hydration behavior through the combination of a wide range of experimental approaches and Monte Carlo simulation procedures.

## II. Experimental details

### Synthesis

The synthetic saponite sample was prepared by Jean-Louis Robert at ISTO (Orléans, France) by hydrothermal treatment of hydrolyzed gels prepared by coprecipitation of Na, Mg, Al, and Si hydroxides at pH = 14, according to a slightly modified version of the gelling method of Hamilton and Henderson<sup>49</sup>.

The source of Na was sodium carbonate, the sources of Al and Mg were titrated solutions of their nitrates. The source of Si was  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  (TEOS). The initial composition corresponding to the stoichiometry of the target saponite was hydrolyzed by slow addition of ammonia until a gel is obtained. This resulting gel is slowly dried up to  $\approx 200^\circ\text{C}$ . It is then calcined at  $600^\circ\text{C}$  by further temperature increase. The calcined material is crushed for homogenization. It is then introduced in Morey type externally heated pressure vessels in which the samples are insulated from the vessel wall by a silver coating. The

---

Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A., Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.

hydrothermal reactor was then heated at 400 °C under a 1000 bar water pressure. Samples were recovered after four weeks.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR confirm the single phase character<sup>47,50</sup>. The resulting structural formula is:  $\text{Na}_x (\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , with  $0.7 \leq x \leq 2.0$ . The synthetic saponites will be referred to as SNa-x, where x is the theoretical layer charge per unit cell. As shown by CEC measurements and  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS experiments<sup>47</sup>, for  $x \geq 1.6$ , some octahedral aluminum is present and the samples then present a slight vermiculitic nature. For this reason, the sample used in this study is characterized by a layer charge of 1 per unit cell.

### Methods

*Water vapor gravimetric adsorption* experiments were carried out using a lab built quasi-equilibrium set-up designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance<sup>51</sup>. Water vapor was supplied to the sample (thermostated at 30°C) from a source kept at 45°C, at a slow flow rate to ensure quasi-equilibrium conditions at all times. The simultaneous recording of mass uptake and equilibrium pressure (gauge 0-100 Torr) directly yields the water vapor adsorption isotherm. The experimental conditions were a sample mass of around 100 mg and an outgassing at 110°C during 18 hours under a residual pressure of 0.01 Pa.

*X-ray diffraction under controlled water vapor.* The evolution of X-ray diffraction patterns with water relative pressure was followed using a specially designed experimental device. An oriented sample of saponite mixed with kaolinite used as an internal non-swelling reference was placed inside a chamber allowing the control of relative humidity and temperature. The chamber kept at 30°C is connected to a water vapor source. The water relative pressure in the chamber is controlled by changing the temperature of the source. An Edwards capacitive pressure gauge

(0-1000 mbars) is placed on the chamber for direct pressure measurements. This double measurement allows an accuracy of  $\pm 0.01$  on relative pressure data. X-ray diffraction patterns are recorded simultaneously over 30° ( $\theta$ ) on an Inel CPS 120 curved detector using transmission geometry with  $\text{CoK}\alpha$  radiation. This geometry does not allow us to obtain an accuracy on  $d_{001}$  values better than  $\pm 0.1 \text{ \AA}$ . The sample is outgassed before experiment at 30°C under a residual pressure of 0.1 Pa during 24 hours. For each hydration state, equilibrium was checked by recording the evolution of X-ray diffraction patterns with time. The time for equilibrium was variable between 2 and 4 hours depending on the hydration pressure.

*Neutron diffraction under controlled water vapor.* Neutron diffraction diagrams were obtained on beamline D16 at the Institut Laue-Langevin in Grenoble, France. In order to vary the contrast between clay layer and interlayer water, diffractograms were collected for both  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ . The saponite powder was first treated under vacuum at 110°C and the outgassed samples were suspended in pure  $\text{D}_2\text{O}$  in a glove box under a dry nitrogen atmosphere. The samples were then centrifuged in sealed tubes and the centrifugate was redispersed in pure  $\text{D}_2\text{O}$ . The final suspension was placed in sealed tubes stored in a dry nitrogen atmosphere. The clay suspension was then used to deposit thin oriented films on aluminum slides. 6 aluminum slides were stacked for each experiment in order to obtain an acceptable signal/noise ratio. The slides were placed on a goniometric head inside a humidity chamber allowing the control of relative pressure<sup>52</sup>. Neutron diffraction diagrams were then obtained in reflection mode along the desorption isotherm. At the end of the experiment the sample was open to the atmosphere and the humidity chamber was filled with  $\text{H}_2\text{O}$ . The experiments were then carried out again with  $\text{H}_2\text{O}$  along the desorption isotherm. The wavelength used was 4.54 Å and the angular range

---

Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A., Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.

covered in a  $\theta/2\theta$  geometry varied between 4 and 65° ( $\theta$ ). The use of a bidimensional detector covering a window of 7° ( $2\theta$ ) allows to examine the samples in a  $q$  range from 0.019 to 2.50 Å<sup>-1</sup>. For the D<sub>2</sub>O diagrams three patterns with steps of 1° ( $\theta$ ) and counting times of 100 s per point were accumulated. For H<sub>2</sub>O diagrams, only two recordings were accumulated in the same conditions.

*Near Infrared diffuse reflectance spectra under controlled water pressure* were obtained on a Perkin Elmer 2000 FTIR spectrometer with a deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector, a tungsten-halogen source and a quartz beam-splitter. The spectrum resolution was 8 cm<sup>-1</sup>. Diffuse reflectance spectra were recorded from 8000 to 4000 cm<sup>-1</sup> and obtained by co-addition of 6 individual scans. Ground potassium bromide powder dried under vacuum (10 mPa) at 30°C was used as a reference. The reflectance spectra are then obtained by combining the reference and the measurement. Water pressure control is carried out by fixing the sample temperature and by controlling the temperature of a water source connected to the experimental cell using a lab-built Peltier device. This device allows us to cover the range 5.10<sup>-7</sup> – 0.99 relative water pressure at 30°C<sup>53</sup>. Additional pressure control is provided by an absolute capacitive gauge (Edwards 0-100 Torr, with an accuracy of 10<sup>-2</sup> Torr) that measures the pressure in the adsorption cell. Before the experiment the sample is outgassed at 100°C under a residual pressure of less than 10 mPa, using a two stage pump formed with a scroll pump for primary vacuum and a turbomolecular pump for secondary vacuum. The whole pumping system is oil-free in order to avoid any pollution by organics. For each hydration state, equilibrium was checked by recording the evolution of spectra with time. The time for equilibrium was variable between 1 and 6 hours depending on the water pressure.

*Raman scattering spectra under controlled water pressure* were collected on a Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with an optical microscope, a threefold monochromator and a nitrogen-cooled CCD camera. The excitation was induced by a laser beam of an Argon Spectra Physic Laser Stabilité 2017 at a wavelength of 514.5 nm. The beam was focussed using a long-frontal x50 objective (Numerical Aperture = 0.5) on an area of about 3 μm<sup>2</sup>. The laser power on the sample was approximately 40 mW. The back-scattered Raman spectra were collected in a confocal mode to avoid optical artefact, particularly the collection of parasite signals coming from the glass window placed on the top of the sample. The spectral resolution was 3 cm<sup>-1</sup>, with a wavenumber precision better than 1 cm<sup>-1</sup>. The wavenumber calibration is obtained by recording the green emission ray light of a Hg lamp. Water pressure control is achieved using the same device as that used for infrared experiments.

*Grand Canonical Monte Carlo simulations* were performed<sup>54,55</sup> to determine the amount of confined water molecules as a function of the water partial pressure and the interlamellar separation determined by X-Ray diffraction. The simulation cell is composed from three clay lamellae, each containing 24 unit cells. The atomic coordinates of the ideal Si<sub>8</sub>Mg<sub>6</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> unit cell are identified with that of phlogopite<sup>56</sup>. The tetrahedral substitution sites are selected randomly in each clay layer and fully compensated by the intra-lamellar sodium counterions. The clay/water and clay/cation atomic potentials and electric charges (Table 1) are derived from previous quantum calculations<sup>30</sup>. The clay/water potential results from the sum of electrostatic, repulsive and dispersive contributions:

$$E_{el+rep} = \sum_{i=1}^{N_{wat}} \sum_{j=1}^{N_{gr}} \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} + D_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^2} \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

where  $N_{\text{wat}}$  stands for the oxygen and hydrogen atoms of the water molecule and  $N_{\text{at}}$  those of the clay particle. As shown in the Table 1, the  $A_{ij}$  parameter are selected in order to fully compensate each other ( $A_{iH} = -0.5 A_{iO}$  and  $\sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} A_{jO} = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} A_{jH} = 0$ ) restricting the long-range behavior of that contribution to an effective  $r^{-4}$  term, insuring its convergence. The atomic charge and the geometry of the water molecules are those of the TIP4P water model ( $q_O = 1.04 e$ )<sup>57</sup>. The dispersion contributions matches the soft-core repulsion of our quantum potential and is evaluated from the atomic polarizabilities estimated on the basis of the net atomic charges<sup>30</sup>:

	Si	Mg	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	H	Al
$q_i$ (e)	-2,67	-1.413	1.36	0.95	-0.295	-1.67
$b_{iO}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	4.83	4.83	3.32	3.32	2.45	4.83
$b_{iH}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	8.77	8.77	2.45	2.45	5.26	8.77
$b_{iNa}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
$D_{iO}$ (MJ/mole)	417	417	75	75	7.2	417
$D_{iH}$ (MJ/mole)	10	10	7.2	7.2	200	10
$D_{iNa}$ (MJ/mole)	74	74	74	74	74	74
$A_{iO}$ (MJ/(mole $\text{\AA}^{-2}$ ))	1.2	1.2	-1.1	-1.1	2.4	1.2
$A_{iH}$ (MJ/(mole $\text{\AA}^{-2}$ ))	-0.6	-0.6	0.55	0.55	-1.2	-0.6
$C_{iO}$ (MJ/(mole $\text{\AA}^{-6}$ ))	0.68	0.0	2.5	2.1	0.40	0.68
$C_{iH}$ (MJ/(mole $\text{\AA}^{-6}$ ))	0.14	0.0	0.48	0.40	0.08	0.14
$C_{iNa}$ (MJ/(mole $\text{\AA}^{-6}$ ))	0.13	0.0	0.46	0.39	0.06	0.13

**Table 1. Parameters used for the grand canonical Monte Carlo simulations.**

The (00l) components of the diffraction pattern of the confined sodium ions (noted  $N_{\text{cat}}$ ) and the different atoms of the water molecules (noted  $N_{\text{wat}}$ ) are directly evaluated from their equilibrium configuration during the GCMC simulations. For that purpose, 9000 wavenumbers are uniformly generated in the reciprocal space between 0 and  $2.7 \text{\AA}^{-1}$  for the calculation of the diffracted amplitude:

$$I(q_z) = S^*(q_z)S(q_z) \quad (\text{Eq. 3a})$$

$$\text{with } S(q_z) = \sum_{i=1}^{N_{\text{wat}}+N_{\text{cat}}+N_{\text{at}}} f_j(q_z) \exp[iq_z(\vec{r}_j)_z]$$

(Eq. 3b)

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{i=1}^{N_{\text{wat}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \left[ 1 - \left( \sum_{k=0}^6 \frac{(b_{ij} r_{ij})^k}{k!} \right) \exp(-b_{ij} r_{ij}) \right] \quad (\text{Eq. 2})$$

The clay/sodium potential is derived in the same manner by focusing on the leading contribution from the oxygen atoms of the clay network (Table 1). This model of the clay/water interaction is fully compatible with the TIP4P model of bulk water<sup>58</sup> in addition with the sodium/water potential<sup>59</sup>. Ewald summation<sup>60</sup> is used in addition with the 3D minimum image convention in order to ensure the convergence of the electrostatic contribution by using 2196 replicas for the summation in the reciprocal space and a damping parameter in the direct space set to  $0.19 \text{\AA}^{-1}$  leading to an accuracy better than 0.002<sup>61</sup>.

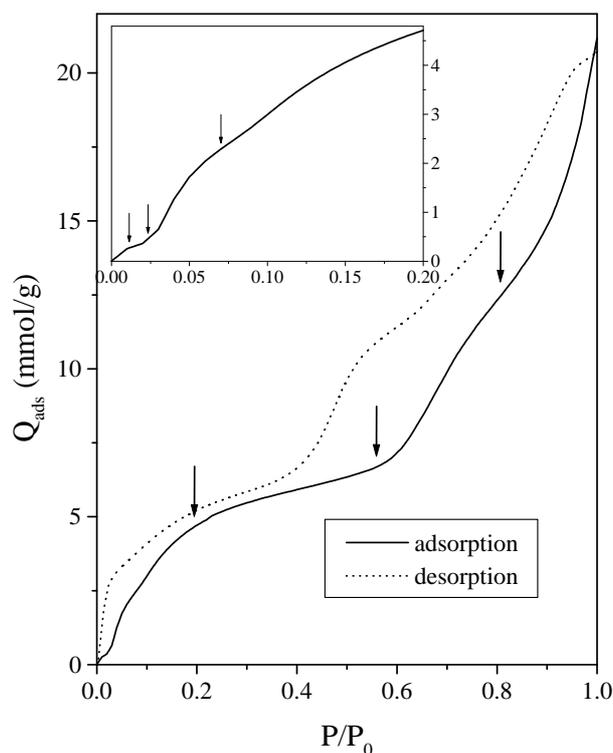
The net atomic charge and q-dependence of the X-Ray structure factors is reproduced from tabulated data<sup>62</sup>. The diffracted amplitudes are corrected for the polarization factor of the X-Ray scattering ( $\frac{1 + \cos^2(\theta)}{2}$ ) and the Lorentz factor

( $\frac{1}{\sin^2(\theta)\cos(\theta)}$ ) corresponding to the Bragg-Brentano

experimental set-up for both the X-Ray and neutron scattering experiments<sup>63,64</sup>.

### III. Results

The water adsorption-desorption isotherm of the saponite sample obtained at 303 K is presented in Figure 1. Compared with the water adsorption isotherm obtained for Wyoming Na-montmorillonite<sup>1,2</sup>, the curves exhibit much sharper features with well-defined steps and pseudo-plateaus. At very low relative pressure, the adsorption isotherm increases sharply, up to a relative pressure of around 0.01 (first arrow in the insert). This first increase is followed by a small plateau extending up to a relative pressure of around 0.025 (second arrow in the insert). The adsorbed quantity then rises sharply to reach 5 mmol/g for a relative pressure around 0.20. An inflexion point located around  $P/P_0 = 0.07$  and  $Q_a = 2.6$  mmol/g can also be noticed in this range (third arrow in the insert). For  $0.25 \leq P/P_0 \leq 0.60$ , the isotherm displays a pseudo-plateau where the amount of water adsorbed increases slightly. For higher relative pressures a second step is observed in which the adsorbed amount reaches around 13 mmol/g. Finally, at high relative pressure, the isotherm displays an important increase in adsorbed volume. The desorption branch exhibits a significant hysteresis with a similar evolution as in adsorption except for the very low-pressure range. The hysteresis at medium relative pressure around 0.50 can tentatively be assigned to the presence of mesopores in the clay film. In contrast, the low-pressure hysteresis cannot be interpreted as resulting from the presence of pores. It may be due to the quasi-equilibrium technique and would then correspond to points that are not truly at equilibrium. It could also be linked to structural features that will be discussed further.



**Figure 1. Water adsorption-desorption isotherm obtained at 303 K on the saponite sample.**

The evolution of interlayer spacing with water pressure, estimated from the position of the  $d_{001}$  X-ray line, is presented in Figure 2. The pattern observed follows the water adsorption isotherms with strong increases in d-spacing corresponding to the steps observed on the water adsorption isotherms and nearly constant d-spacings in ranges where the water adsorbed amount varies only marginally. Compared with sodium montmorillonite<sup>1,2</sup> the various steps are much more marked. Such a feature has already been observed for other clays with tetrahedral charge localization<sup>65-71</sup>. Under vacuum, the interlayer distance is close to 10.1 Å. In the very first adsorption stages, for  $P/P_0 \leq 0.03$ , no swelling is observed. The first step observed on the water adsorption isotherm corresponds to the first swelling stage at the end of which d-spacings values of around 12 Å are obtained. Such values can be assigned to a “one layer hydrate”. However, it must be pointed out that no definite distance can be associated to this stage as the distance changes continuously between 11.8 and 12.8 Å for  $0.20 \leq P/P_0 \leq 0.60$ . In the second

swelling stage, the d-spacing grows to a value of 15.2 Å and remains constant thereafter. The previous hysteresis observed on the gravimetry water adsorption isotherms is reproduced in the evolution of interlayer distances both at medium and at low relative pressures. As a consequence, the hysteresis previously observed during the determination of gravimetry water adsorption isotherms is not an experimental artifact due to the quasi-equilibrium procedure since it is observed at equilibrium too.

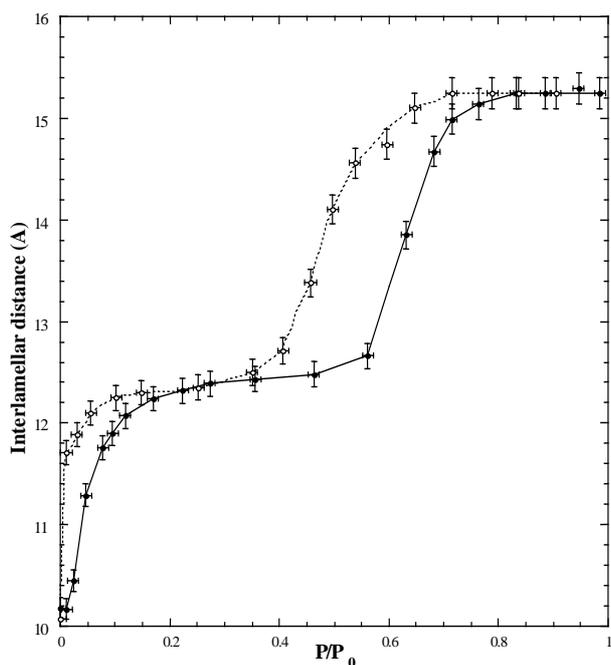
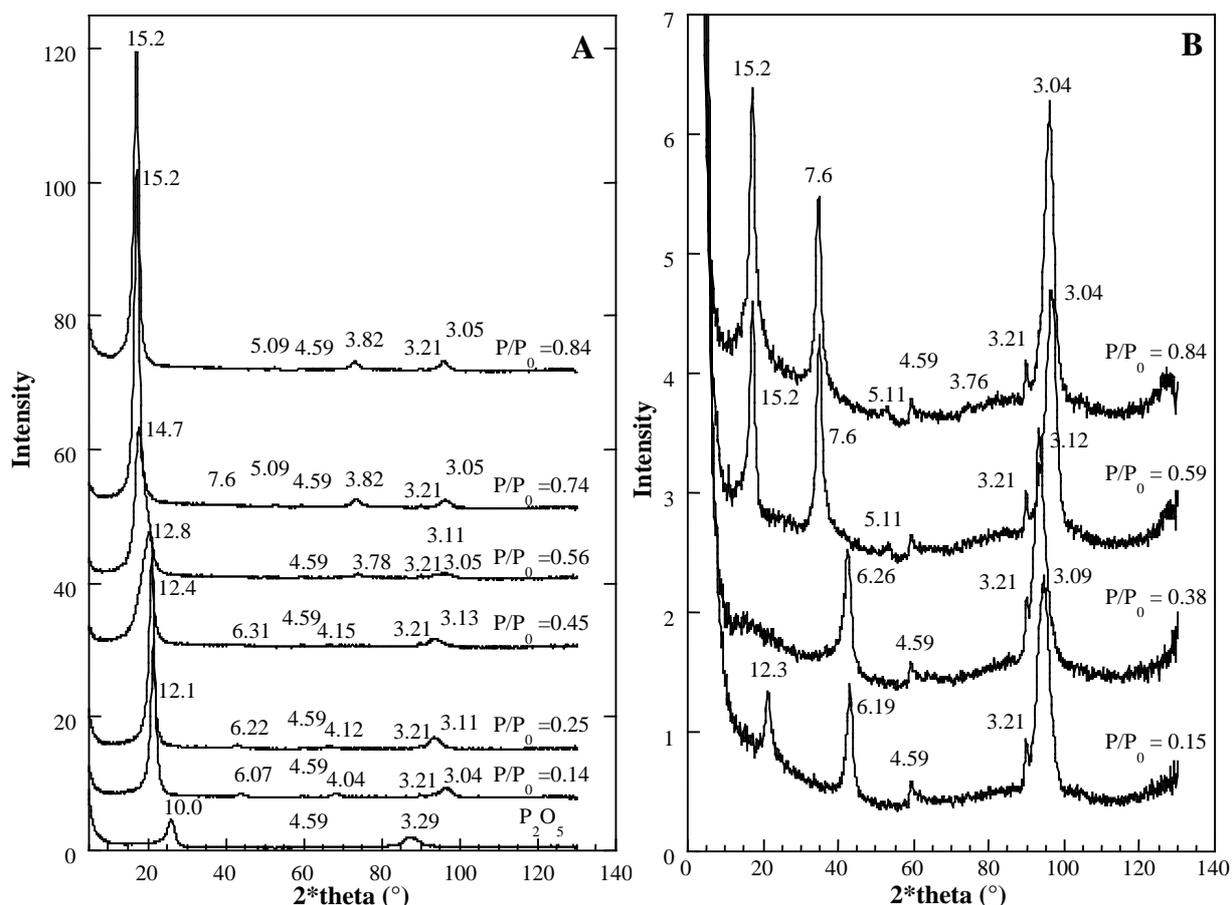


Figure 2. Evolution with water relative pressure of

### the interlamellar distance measured by X-ray diffraction for the saponite sample.

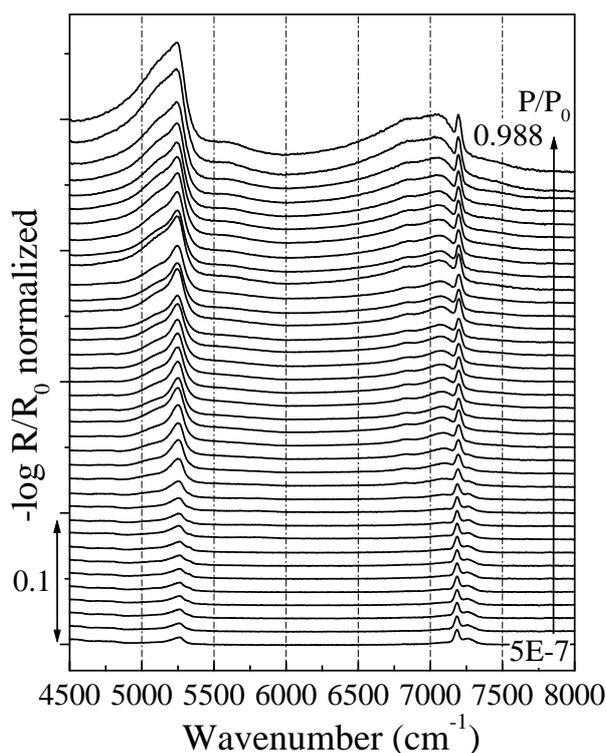
Neutron diffraction diagrams obtained along the desorption isotherm are presented in Figure 3 for H<sub>2</sub>O (Figure 3A) and D<sub>2</sub>O (Figure 3B). The interlayer distances are coherent with those derived from X-ray experiments. Strong differences between the diagrams corresponding to H<sub>2</sub>O desorption and D<sub>2</sub>O desorption can be observed. Indeed, in the case of H<sub>2</sub>O, the d<sub>001</sub> reflection is by far the most intense and there are very little changes in the relative intensities corresponding to the various harmonics. In contrast, in the case of D<sub>2</sub>O, the relative intensities of the different lines vary strongly with water relative pressure. A particularly striking illustration of this feature can be observed in the transition between the “two-layer” hydrate and the “one-layer” hydrate where the d<sub>001</sub> reflection located around 12.5 Å is completely extinguished whereas the 002 reflection at 6.26 Å keeps a strong intensity. The d<sub>001</sub> reflection reappears for lower relative pressure.



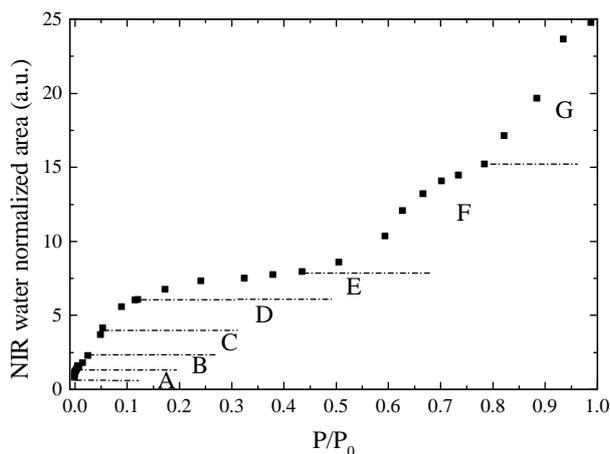
**Figure 3. Neutron diffraction patterns obtained in desorption for saponite. A: H<sub>2</sub>O and B: D<sub>2</sub>O.**

Figure 4 presents the evolution of the near infrared spectra with increasing water pressure. Two main regions corresponding to water signals can be observed on the spectra. The first domain between 4500 and 5500 cm<sup>-1</sup> corresponds to the combination of water stretching modes ( $\nu_{\text{OH}}\text{w}$ ) and water bending mode ( $\delta_{\text{HOH}}$ ). The second one around 7000-7300 cm<sup>-1</sup> corresponds to combinations and overtones of various ( $\nu_{\text{OH}}\text{w}$ ) as well as overtones of  $\nu_{\text{OH}}$  of structural hydroxyl groups. In that latter region, the signals corresponding to structural hydroxyls and to water are much more discriminated than in the mid-IR region<sup>47</sup>. In addition, quantitative information can be obtained in the near infrared region. Indeed, after normalizing the spectra on the combination  $\nu+\delta$  modes of structural hydroxyls groups at 4350 cm<sup>-1</sup>, the integration of the signals between 4500 to 5500 cm<sup>-1</sup> is proportional to the amount of adsorbed water<sup>53</sup>. Figure 5 presents the evolution of the normalized integrated area as a

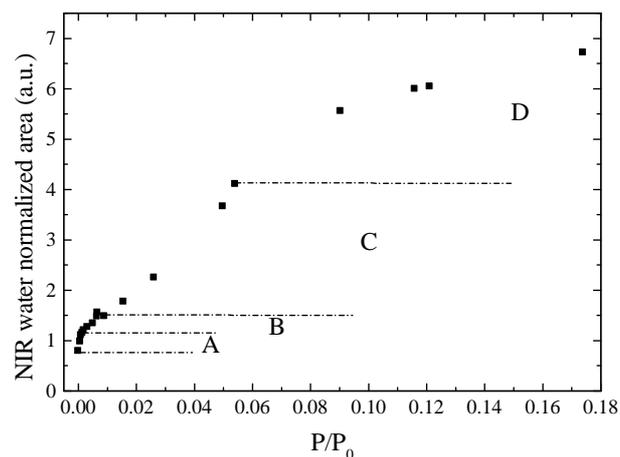
function of water relative pressure and Figure 6 shows an enlargement in the low relative pressure range. The shape of the adsorption isotherm thus derived is very close to that obtained from gravimetric measurements (Figure 1) and allows to distinguish different regions where water uptake changes significantly, as discussed in the following sections.



**Figure 4. Near infrared spectra under different water relative pressures, from  $5 \cdot 10^{-7}$  to 0.988.**

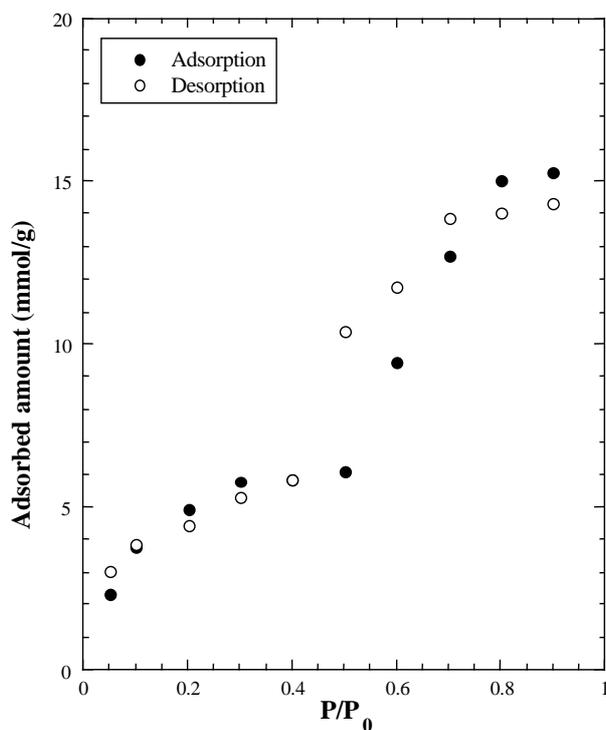


**Figure 5. Water adsorption isotherm obtained by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy, at 30°C. Integration of combination bands of water from 4500 or 4750  $\text{cm}^{-1}$  to 5500  $\text{cm}^{-1}$ .**



**Figure 6. Enlargement of water adsorption isotherm presented Figure 5 at low relative pressure.**

The water adsorption-desorption isotherm obtained by GCMC simulations taking into account the evolution of interlamellar distances obtained from XRD measurements (see above) is displayed on Figure 7. The adsorption-desorption isotherm thus derived is very close to those obtained by either gravimetric measurements (Figure 1) or NIR experiments (Figure 5), which validates the choice of parameters displayed in Table 1. A slight discrepancy is observed at high relative pressures which will be discussed in the discussion section.



**Figure 7. Water adsorption-desorption isotherm obtained by GCMC simulations.**

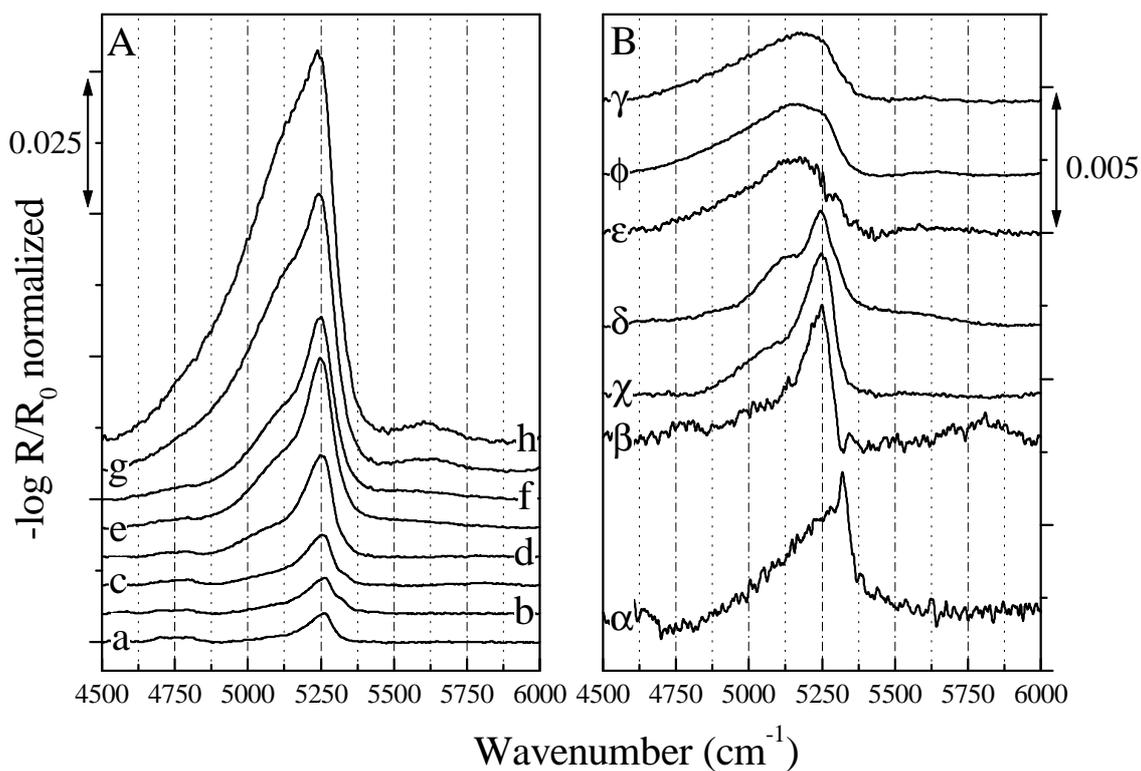
#### IV. Discussion

The various experimental results obtained allow the definition of various well defined relative pressure ranges in the swelling behavior of the synthetic Na-saponite. The molecular phenomena associated with each range can be studied in more details on the basis of the data derived from experimental and simulation results.

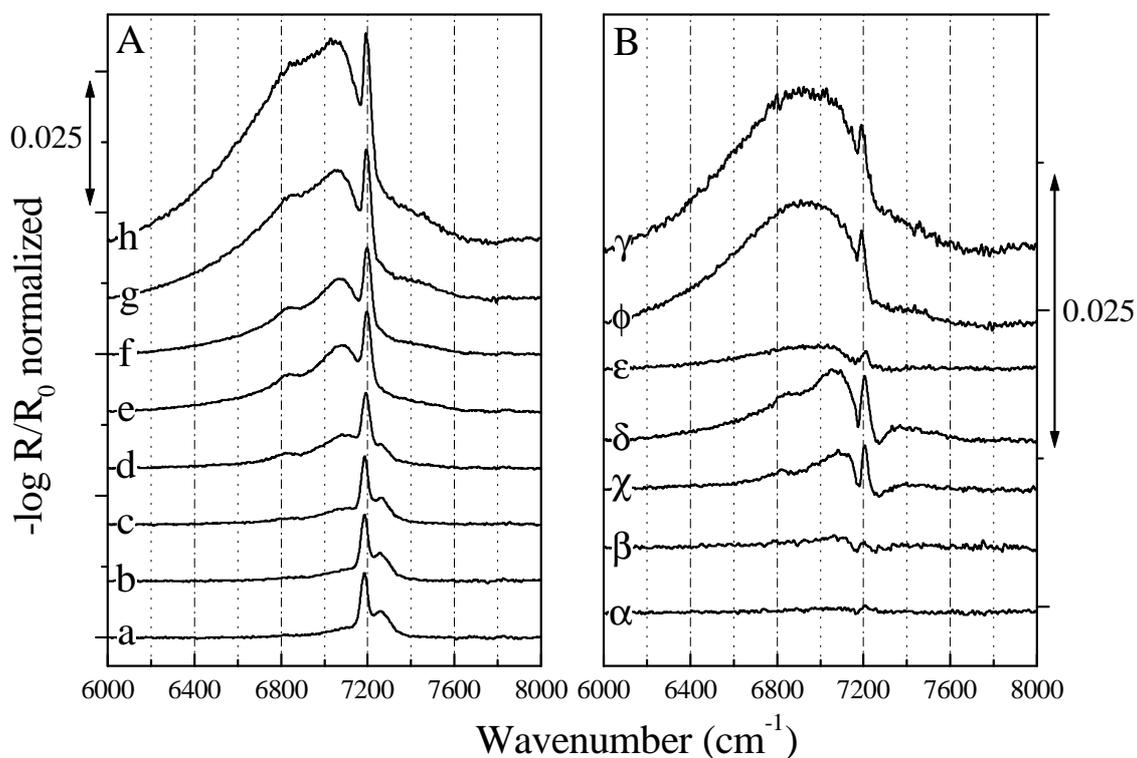
##### Initial state of the sample

The infrared spectrum corresponding to the sample after outgassing at 100°C under a vacuum of 0.1 Pa (Figure 8A spectrum a) reveals that under those conditions (interlayer distance around 10 Å), the saponite sample still contains significant amounts of water. This was also previously shown by controlled transformation rate thermal analysis<sup>48</sup>. The amount of water still present in the sample accounts roughly for half a water molecule per sodium cation<sup>48</sup>. In the spectral region corresponding to water, the infrared

spectrum displays two components at 5260 and 5170  $\text{cm}^{-1}$ . The difference between those two wavenumbers is similar to what is observed for water vapor<sup>72</sup>, which suggests that the water molecules still present under vacuum possess two identical OH bonds. The water molecule symmetry is then  $C_{2v}$  with two hydrogen atoms similarly perturbed. The observed wavenumbers are lower by approximately 100  $\text{cm}^{-1}$  compared to water vapor and the intensity of the component at 5170  $\text{cm}^{-1}$  is relatively high, which may reveal the influence of the dielectrical properties in the confined interlayer space. These remaining water molecules can then be seen as isolated molecules strongly linked to the interlayer  $\text{Na}^+$  cations. In the region corresponding to structural hydroxyl groups (Figure 9A spectrum a), two bands can clearly be observed at 7185 and 7260  $\text{cm}^{-1}$ . Though noisy, the Raman spectrum (Figure 10B spectrum a) in the fundamental OH stretching range 3600-3750  $\text{cm}^{-1}$  also exhibits two components at 3675 and 3712  $\text{cm}^{-1}$ . The mode at 3675 and the corresponding overtone located at 7185  $\text{cm}^{-1}$  correspond to unperturbed OH groups whereas the second modes at 3712 and 7260  $\text{cm}^{-1}$  correspond to OH groups perturbed by the presence of a  $\text{Na}^+$  cation, located close to the ditrigonal cavity<sup>45,47</sup>. The peak height ratio between the two types of components yields the layer charge of the sample. However, the signals corresponding to perturbed OH groups are rather wide in both Raman and infrared, and the area ratios between the two bands approximately yield twice the layer charge. Therefore, it can be suggested that in the dry state, each sodium cation perturbs two structural hydroxyl groups, the width of the signal revealing a different perturbation of the two OH groups.



**Figure 8. (A):** near-infrared diffuse reflectance spectra under different water relative pressures in the range of combination bands of water: a:  $5 \cdot 10^{-7}$ ; b:  $1.5 \cdot 10^{-5}$ ; c: 0.015; d: 0.050; e: 0.174; f: 0.436; g: 0.785; h: 0.936. (B): difference of spectra:  $\alpha$  is the difference between b and a spectra from (A).

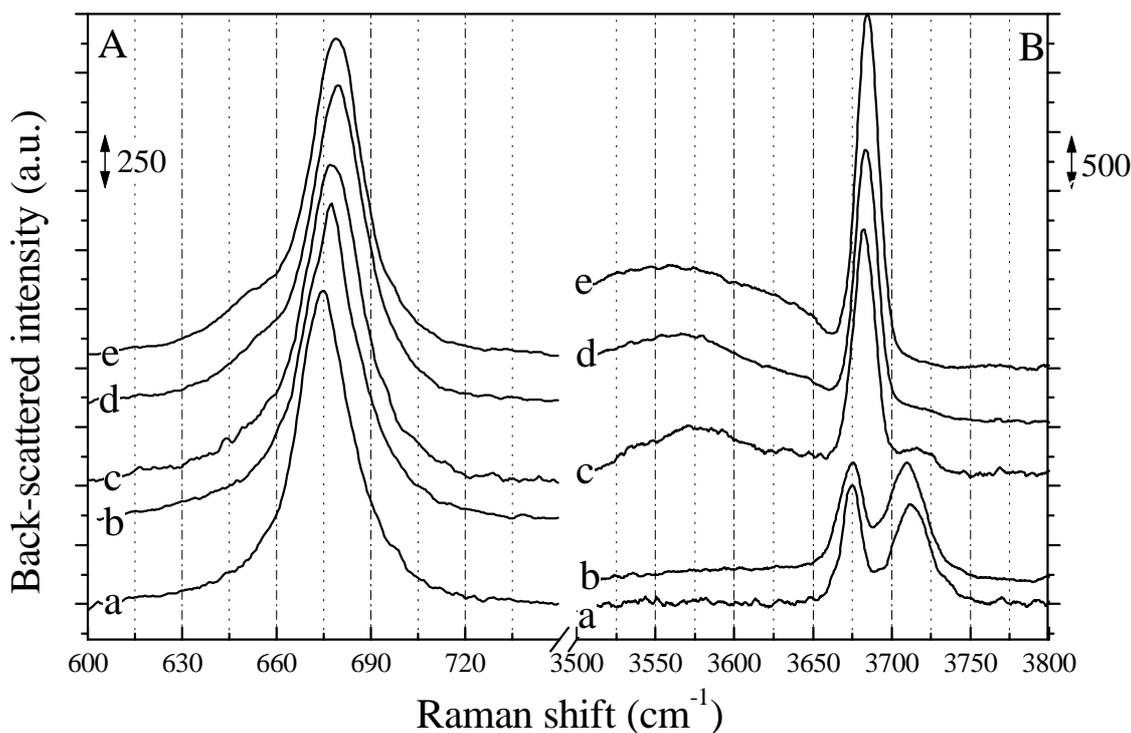


**Figure 9. (A):** near-infrared diffuse reflectance spectra under different water relative pressures in the range of overtones bands of water and structural hydroxyls: a:  $5 \cdot 10^{-7}$ ; b:  $1.5 \cdot 10^{-5}$ ; c: 0.015; d: 0.050; e: 0.174; f: 0.436; g: 0.785; h: 0.936. (B): difference of spectra:  $\alpha$  is the difference between b and a spectra from (A).

Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A.; Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.



**Figure 10. Raman back-scattered spectra under different water relative pressures in the range corresponding to fundamental symmetric stretching of Si-O-Si and Si-O-Al ( $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ) (A) and corresponding to fundamental stretching of structural hydroxyls and water ( $3500\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ) (B) a:  $4 \cdot 10^{-7}$ ; b: 0.043; c: 0.091; d: 0.135; e: 0.266.**

### First hydration range

At the very beginning of the adsorption isotherm (Figures 1 and 6), the adsorbed quantity increases sharply up to 0.13 mmol/g for a relative pressure of  $1.5 \cdot 10^{-3}$ . In this relative pressure domain, no swelling is observed by XRD (Figure 2). The infrared spectrum corresponding to such a pressure is presented in Figure 8A spectrum b. The associated spectral evolution can be more clearly observed on the difference spectrum (Figure 8B difference  $\alpha$ ). In this first hydration range, two signals grow at 5320 and 5150  $\text{cm}^{-1}$ , that can be assigned to the two OH bonds of one water molecule; the first one characterized by the high wavenumber mode is free of H-bonding, while the second one at lower wavenumber is hydrogen bonded. The appearance of those water signals is associated to a small shift of the non perturbed structural hydroxyls, noticeable on Figure 9B difference  $\alpha$ , by an S-shaped profile centered at 7185  $\text{cm}^{-1}$ . The water molecules adsorbed in this step can then be tentatively located on

the edge faces of the clay particles, where they would bind to edge Mg-OH groups. Such an interpretation is partially validated by the evolution in the high wavenumber region where the structural hydroxyls appear to be marginally affected. In addition, considering the lateral surface area of the saponite sample<sup>46</sup>, the adsorbed quantity in this stage would correspond to approximately 10 water molecules per  $\text{nm}^2$  on the edge faces.

### Second hydration range

In the range of relative pressure between  $1.5 \cdot 10^{-3}$  and 0.02, the adsorbed quantity increases only slightly (Figures 1 and 6) to reach a value of around 0.3 mmol/g. In this pressure domain, the interlamellar distance remains constant as nearly no swelling is observed by XRD experiments (Figure 2). The infrared spectrum obtained in the range 4500-6000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 8A spectrum c) displays two additional signals that can be clearly observed on the difference spectrum (Figure 8B difference  $\beta$ ) at 5245 and 5100  $\text{cm}^{-1}$ . In parallel, in

the range corresponding to structural hydroxyls and water overtones, the main changes observed are linked to the appearance of a signal around  $7080\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9B difference  $\beta$ ). Small modifications of the signals of the structural hydroxyls are also revealed by a W-shaped profile centered at  $7205\text{ cm}^{-1}$ . The observed wavenumbers in the domain corresponding to  $\text{H}_2\text{O}$  combinations are typical of water molecules interacting with a cation<sup>9,10,12</sup>. Still, as no swelling occurs in this range, it can be proposed that the observed bands correspond to water molecules interacting with the external surface cations. The spectral evolution around  $7200\text{ cm}^{-1}$  can then be assigned to a decrease of the perturbation of external OH groups by external  $\text{Na}^+$  cations. Taking into account the structural charge and the external basal surface area deduced from low pressure argon adsorption<sup>46</sup>, the total amount of water molecules adsorbed in this stage would correspond to about 6 water molecules per external cation, i.e. a complete hydration sphere on the external surfaces.

### Third hydration range

In the third hydration range for  $P/P_0$  between 0.02 and 0.06, the adsorbed quantity increases strongly to reach a value of around 2.5 mmol/g (Figure 1). The adsorbed amount in this range then corresponds to 2.2 mmol/g. During that stage, a first swelling is observed with an interlamellar distance of  $11.3\text{ \AA}$  for  $P/P_0 = 0.05$  (Figure 2). This stage is accompanied by a strong increase of the infrared signals at  $5245$  and  $5100\text{ cm}^{-1}$  (Figure 8B difference  $\chi$ ), i.e. at the same spectral position as in the previous hydration range. In parallel, in the domain corresponding to structural hydroxyls and water overtones (Figure 9A spectrum d and Figure 9B difference  $\chi$ ), two signals grow at  $7080$  and  $6820\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9B difference  $\chi$ ), the peak at  $7185\text{ cm}^{-1}$  shifts slightly towards  $7190\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9A spectrum d) and the intensity of the band at  $7265\text{ cm}^{-1}$  decreases slightly. For a slightly lower relative pressure (0.04), the Raman spectra in the range  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  and

$3500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  (Figure 10 spectrum b) reveal no modifications neither on the symmetrical Si-O-Si stretching around  $674\text{ cm}^{-1}$ <sup>73,74</sup> nor in the range of structural hydroxyls around  $3710\text{ cm}^{-1}$ . The IR signals observed in this hydration range display the same signature as those observed in the previous one and can then be assigned to water molecules linked to the  $\text{Na}^+$  cation. In view of the swelling observed and of the important increase in adsorbed amount, it can be deduced that this stage corresponds to the beginning of the hydration of the internal cations. Considering the structural formula of the synthetic saponite samples, this stage involves the adsorption of 1.7 water molecules per sodium cation. As the Raman spectra do not exhibit any significant change around  $3700$  and  $670\text{ cm}^{-1}$  and considering the limited swelling of the sample, it can be proposed that in this stage, water molecules adsorb around the cation without modifying its position relative to the clay layer. In that context, the observed interlamellar distance of  $11.3\text{ \AA}$ , could correspond to a true distance rather than to the interstratification between a 0 layer hydrate and a 1 layer hydrate. It must be pointed out that the GCMC simulation carried out for a relative pressure of 0.05 (Figure 7) yields the correct adsorbed amount which could be used as an indirect evidence for the existence of a defined hydration state in this region.

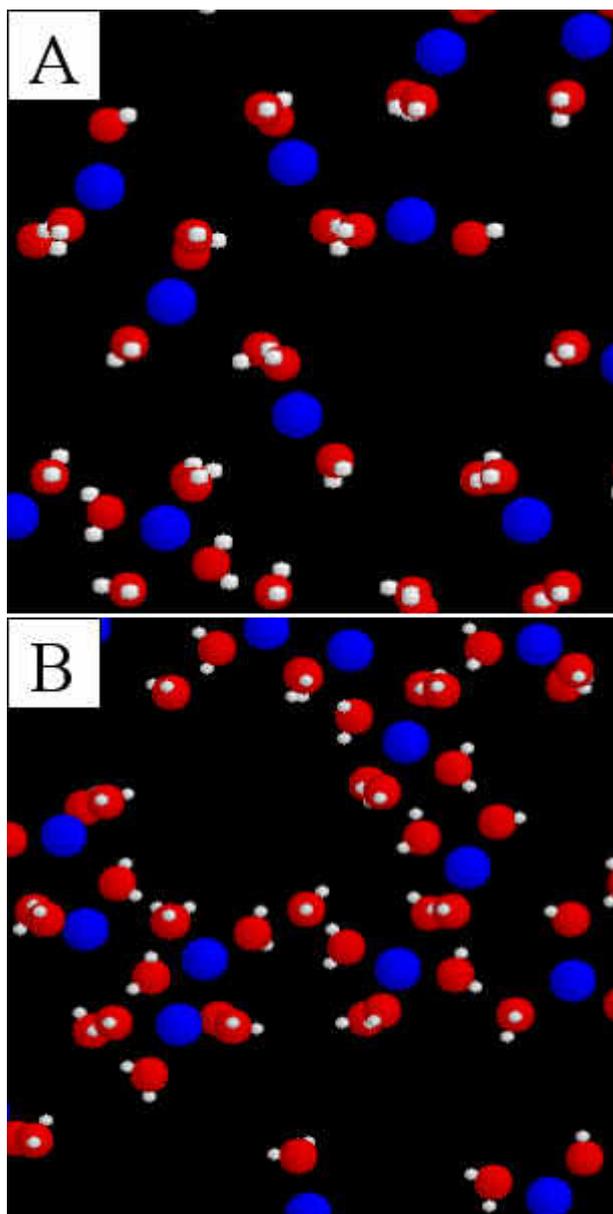
### Fourth hydration range

For relative pressures between 0.06 and 0.18, the adsorbed quantity increases strongly again to reach an amount of 4.5 mmol/g, which then corresponds to the additional adsorption of 2 mmol/g, i.e. around 1.5 water molecule per cation. Concomitantly, the d-spacing reaches a value of  $12.3\text{ \AA}$ , that is classically assigned to a one-layer hydrate state<sup>68</sup>. In this water relative pressure range (Figure 8B difference  $\delta$ ), four near IR components grow in the range  $4500\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$  at  $5130$ ,  $5245$ ,  $5310$  and  $5550\text{ cm}^{-1}$ . In parallel, in the wavenumber range  $6000\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ , two water signals

grow at 6835 and 7080  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 9B difference  $\delta$ ), whereas the signal corresponding to structural OH groups perturbed by interlayer cations vanishes; the signal corresponding to unperturbed OH groups initially located at 7185  $\text{cm}^{-1}$  shifts towards 7195  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 9A spectrum e). The changes observed in the range corresponding to structural hydroxyl stretching modes can be interpreted as corresponding to the “expulsion” of the sodium cations from their location on top of the structural hydroxyls in the middle of the ditrigonal cavities. In the range of water combination modes, the band at 5245  $\text{cm}^{-1}$  (and its companion at 5100  $\text{cm}^{-1}$  whose existence can be inferred from the width of the IR signal between 5050 and 5200  $\text{cm}^{-1}$ ) can be assigned, as in the previous stages, to water molecules interacting with the sodium cation. The signals at 5310 and 5130  $\text{cm}^{-1}$  then correspond to a new kind of water molecules in which one OH group is hydrogen bonded and the other one rather free of hydrogen bonding<sup>75,76</sup>. It can then be assigned to water molecules located between two other water molecules as already proposed for water molecules adsorbed on water clusters at silica surfaces<sup>76,77</sup>. Such an assignment is coherent with the appearance of libration modes around 5550  $\text{cm}^{-1}$ . As this hydration stage involves the adsorption of approximately two water molecules per sodium cation, it could be proposed that the first of those two molecules is characterized by the signals at 5245 and 5100  $\text{cm}^{-1}$ , whereas the second one can be linked to the bands at 5310 and 5130  $\text{cm}^{-1}$ . A confirmation of this interpretation is obtained from Raman spectra. Indeed, for relative pressures between 0.045 and 0.095 (spectra b and c in Figure 10B), the region corresponding to structural hydroxyls is strongly modified whereas the changes are only marginal between 0.095 and 0.22 (spectra c and d in Figure 10B). In parallel the wavenumber corresponding to Si-O-Si stretching mode around 674  $\text{cm}^{-1}$  shifts strongly between 0.045 and 0.095 (spectra b and c in Figure 10A), which can be assigned again to the

sodium cation leaving the ditrigonal cavity. The changes are less marked for higher relative pressure.

The GCMC simulations obtained for relative pressures of 0.10 and 0.20 (Figure 11) are coherent with the previous interpretation. Indeed, for  $P/P_0 = 0.10$ , nearly all sodium ions are surrounded by three water molecules with very few water molecules linked to each other, whereas for  $P/P_0 = 0.20$ , water molecules linking two hydrated sodium ions start being observed. In parallel, some hydrogen-bond network starts being visible, which agrees with the libration signal observed around 5550  $\text{cm}^{-1}$ . A comparison between experimental ( $P/P_0^{\text{desorption}} = 0.15$ ) and calculated ( $P/P_0^{\text{adsorption}} = 0.20$ ) neutron diffraction patterns for both  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  is shown in Figure 12. The neutron diffraction patterns were recorded in desorption but it was previously shown<sup>48</sup> that, if one considers adsorbed amount, adsorption and desorption patterns are equivalent in the ranges of  $P/P_0$  between 0 and 0.5 and between 0.75 and 1. Therefore, diffractograms recorded in desorption for a relative pressure of 0.15 should be equivalent to diffractograms recorded in adsorption for  $P/P_0 = 0.20$  (Figure 1). In the case of  $\text{H}_2\text{O}$  (Figure 12A) the agreement between experimental and calculated patterns is very good (except for the width of the peak that derives from the choice of the number of diffraction layers made in the simulation) whereas some discrepancy in relative intensities is observed for  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figure 11. Organization of water molecules in the a-b plane obtained from GCMC simulations. A:  $P/P_0 = 0.10$ . B:  $P/P_0 = 0.20$ . Light gray: hydrogen. red: oxygen. blue: sodium.**

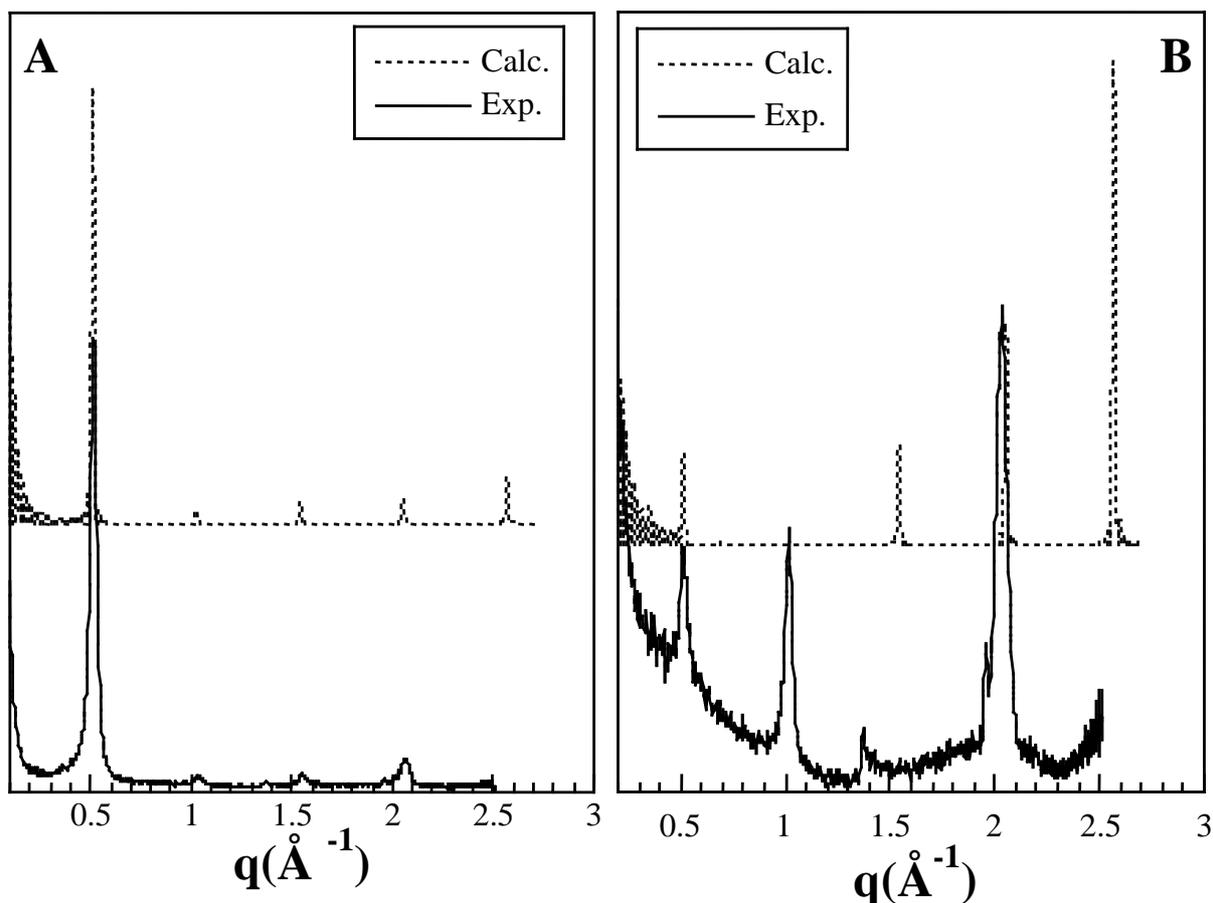


Figure 12. Comparison between experimental and calculated neutron diffraction patterns for a relative pressure of 0.20. A: H<sub>2</sub>O and B: D<sub>2</sub>O.

#### Fifth hydration range

For relative pressures between 0.18 and 0.45-0.50 the water adsorbed amount increases less steeply (Figure 1) to reach a value of around 6.2 mmol/g corresponding to the adsorption of 1.3 additional water molecule per sodium cation. In parallel, the interlamellar distance increases only slightly to reach a value of 12.5 Å (Figure 2). In this water relative pressure range, the difference IR spectrum in the domain 4500-6000 cm<sup>-1</sup> (Figure 8B difference  $\epsilon$ ) displays a very broad asymmetrical massive centered around 5160 cm<sup>-1</sup> and a discontinuity at 5250 cm<sup>-1</sup>, that can be interpreted as resulting from the disappearance of the component at 5245 cm<sup>-1</sup> observed in the previous hydration stage. In addition, difference  $\epsilon$  exhibits a significant absorption below 5000 cm<sup>-1</sup> that was never observed in the previous

hydration ranges. In parallel, libration signals increase at 5580 cm<sup>-1</sup>. This set of spectral results indicates the development in the interlayer of a disordered percolating hydrogen bond network. The asymmetry towards low wavenumbers characterizes rather strong H-bonds, which is coherent with the adsorption of additional water molecules in a confined space. In the range corresponding to water and hydroxyl stretching overtones, broad bands are observed around 6900 cm<sup>-1</sup> whereas a narrow signal appears at 7210 cm<sup>-1</sup> (Figure 9B difference  $\epsilon$ ). The existence of this latter signal suggests an increased repulsive perturbation of the structural hydroxyl compared with the previous hydration step, which could be assigned to the presence of water molecules located close to the ditrigonal cavity.

GCMC simulations performed for a relative pressure of 0.50 (Figure 13) are coherent with this

---

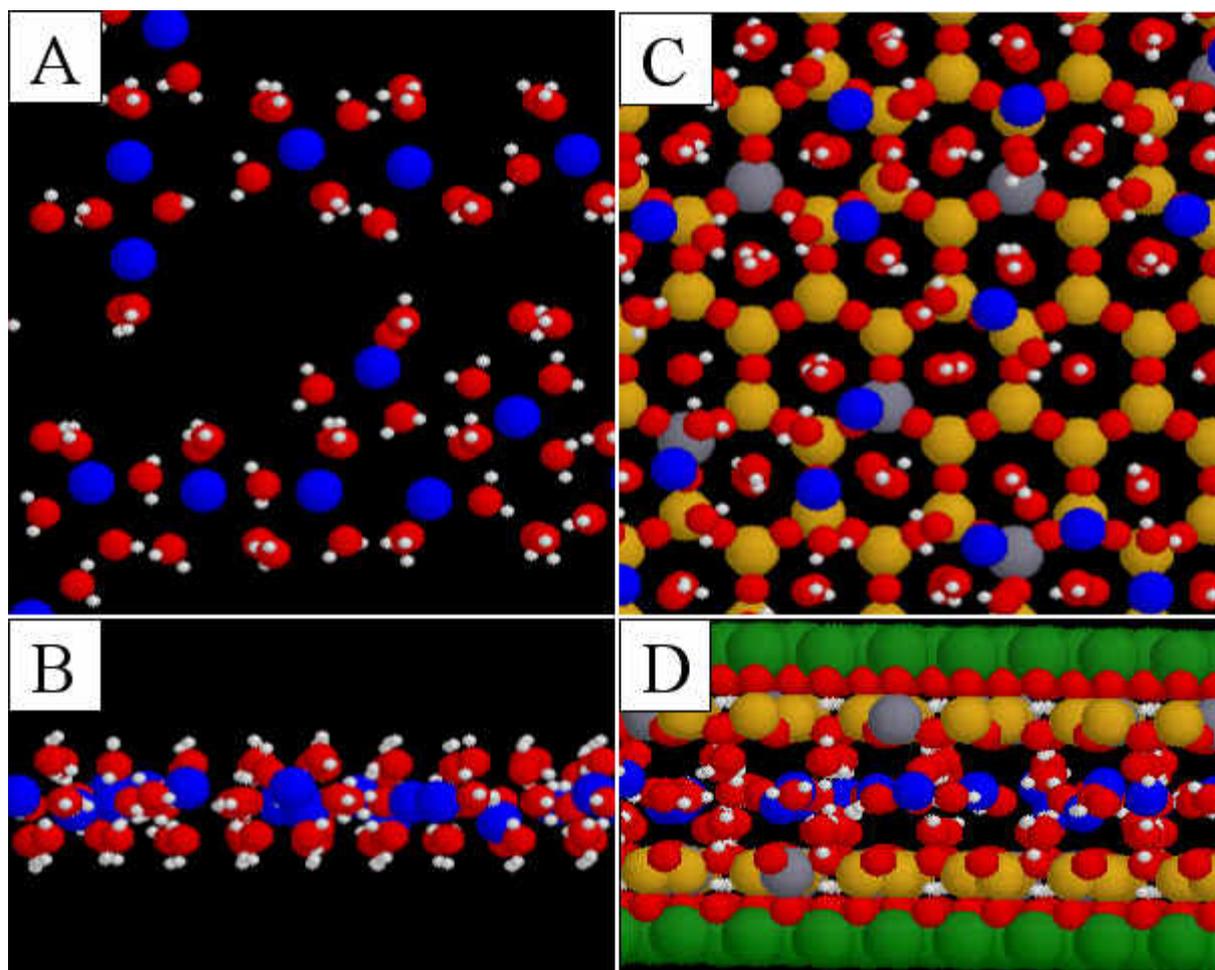
Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

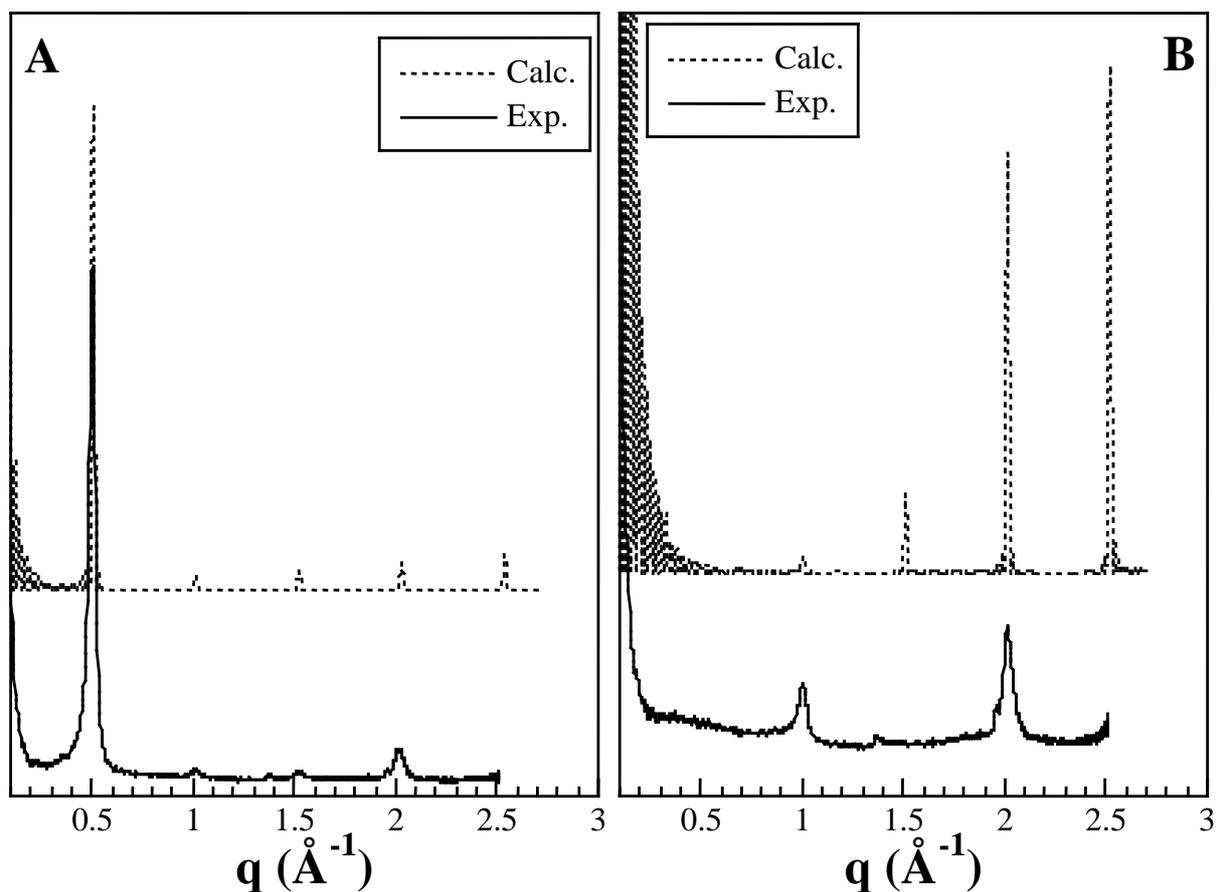
Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A.; Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.

latter picture and reveal important interactions between the clay layer and water molecules (Figures 13C and 13D). In addition, the existence of a percolating hydrogen bond network can be observed in Figure 13A. This stage where water appears strongly confined corresponds to the complete extinction of the  $d_{001}$  line in the neutron  $D_2O$  diffraction patterns. Figure 14 presents a comparison between the experimental and calculated neutron diffraction patterns for  $H_2O$  at  $P/P_0 = 0.40$  (Figure 14A) and for  $D_2O$  at  $P/P_0 = 0.50$  (Figure 14B), i.e. at the closest points from the experimental

conditions ( $P/P_0^{\text{desorption}} = 0.25$  for  $H_2O$  and  $P/P_0^{\text{desorption}} = 0.38$  for  $D_2O$ ). As in the previous case for a relative pressure of 0.20, the calculated and experimental patterns match very well in the case of  $H_2O$ . In the case of  $D_2O$ , the complete extinction of the  $d_{001}$  line observed experimentally is perfectly reproduced in the calculated diagrams. Still, as in the previous comparison (Figure 12), there is some discrepancy in the relative intensities of the various  $d_{001}$  lines between experimental and calculated patterns.



**Figure 13. Organizations derived from GCMC simulations for  $P/P_0 = 0.50$ . Light gray: hydrogen. red: oxygen. blue: sodium. beige: silicon. dark gray: aluminum. green: magnesium. A: view of water in the a-b plane. B: view of water perpendicularly to the c axis. C and D same as A and B with the clay layer.**



**Figure 14. Comparison between experimental and calculated neutron diffraction patterns for relative pressures of 0.40 (A:  $\text{H}_2\text{O}$ ) and 0.50 (B:  $\text{D}_2\text{O}$ ).**

In order to better understand the molecular origin of the extinction of the  $d_{001}$  line in the neutron diffraction pattern (Figure 14B), let us assume an infinite stack of clay/water interfaces<sup>78</sup>. This approximation reduces Eq. 3b to

$$S_{00l} = \frac{1}{L} \int_{-L}^L G(z) \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) dz \quad (\text{Eq. 4a})$$

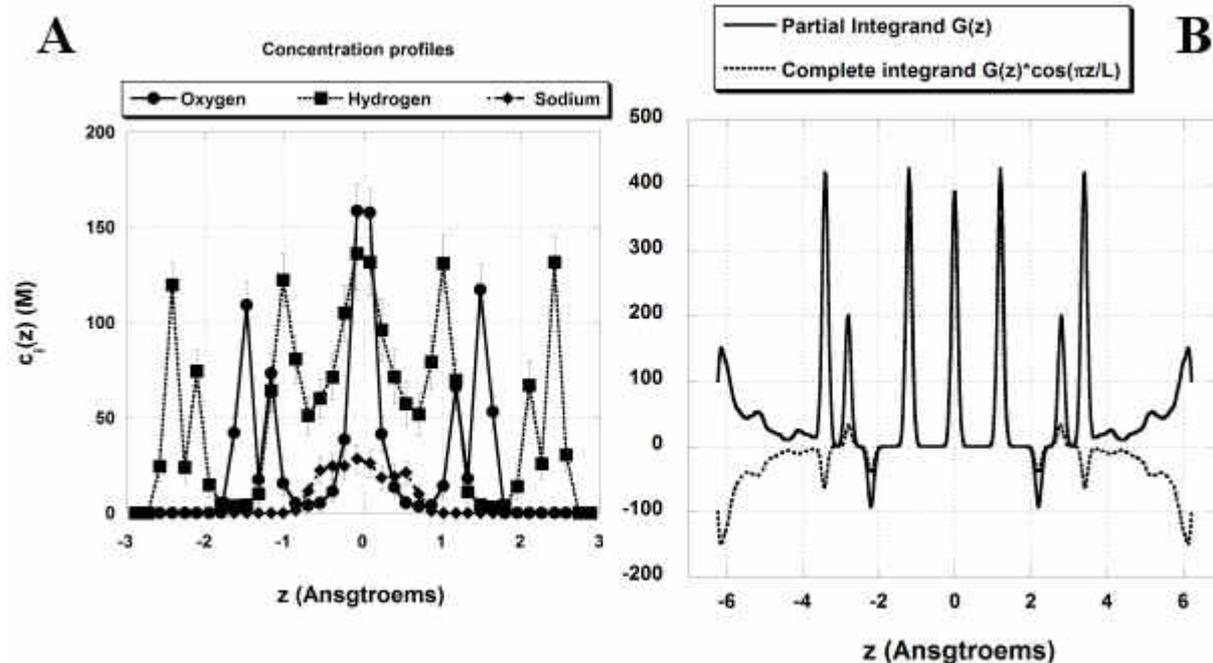
$$\text{with } G(z) = \sum_j^{N_{\text{wat}} + N_{\text{cat}} + N_{\text{at}}} f_j c_j(z) \quad (\text{Eq. 4b})$$

where  $2L$  is the period of the clay/water interface, and  $c_j(z)$  the local density of atoms  $j$ . Note that the neutron atomic structure factors ( $f_j$ ) are independent of the scattering length. This simplified procedure was shown to reproduce adequately the ratio of the line intensities of the neutron diffraction pattern, but obviously ignores the exact shape and width of the different lines. Figure 15A illustrates the atomic concentration profiles calculated by GCMC simulation at  $P/P_0 = 0.50$  for the

water molecules and the sodium cations confined between the saponite sheets with a period of  $12.47 \text{ \AA}$ . The corresponding partial integrand  $G(z)$  (Eq. 4 a and b) is displayed in Figure 15B together with the contributions from the atoms of the clay network. By contrast with Figure 15A, the reference of the  $G(z)$  function coincides with the layer of octahedral Mg sites. Finally, the complete integrand  $G(z) \cdot \cos(\pi z/L)$  (Eq. 4 a and b) is also displayed in Figure 15B, illustrating how the interfacial content (amount, position and orientation of the water molecules) may cancel the contribution from the atoms of the clay network. Note that the only atoms with a negative neutron scattering factor are the protons from the clay network which were shown not to exchange with those of the confined water molecules on the time scale of our experiments. As a consequence, the vanishing of the intensity of the  $d_{001}$  line is not related to any

matching of the scattering lengths at both sides of the clay/water interface. In that context, the relative intensities of the different  $d_{001}$  lines observed on the  $D_2O$  diffraction patterns could certainly be used to refine the arrangement of water molecules in the

interlayer space. However, there may be some difficulties associated with the fact that in that relative pressure region corresponding to the end of the “one-layer” hydrate, interstratified structures between one and two layer hydrate could start being present.



**Figure 15. A: atomic concentration profiles of the confined water molecules and sodium counterions. B: integrand used to calculate the intensity of the neutron  $d_{001}$  diffraction line (see text).**

### Sixth hydration range

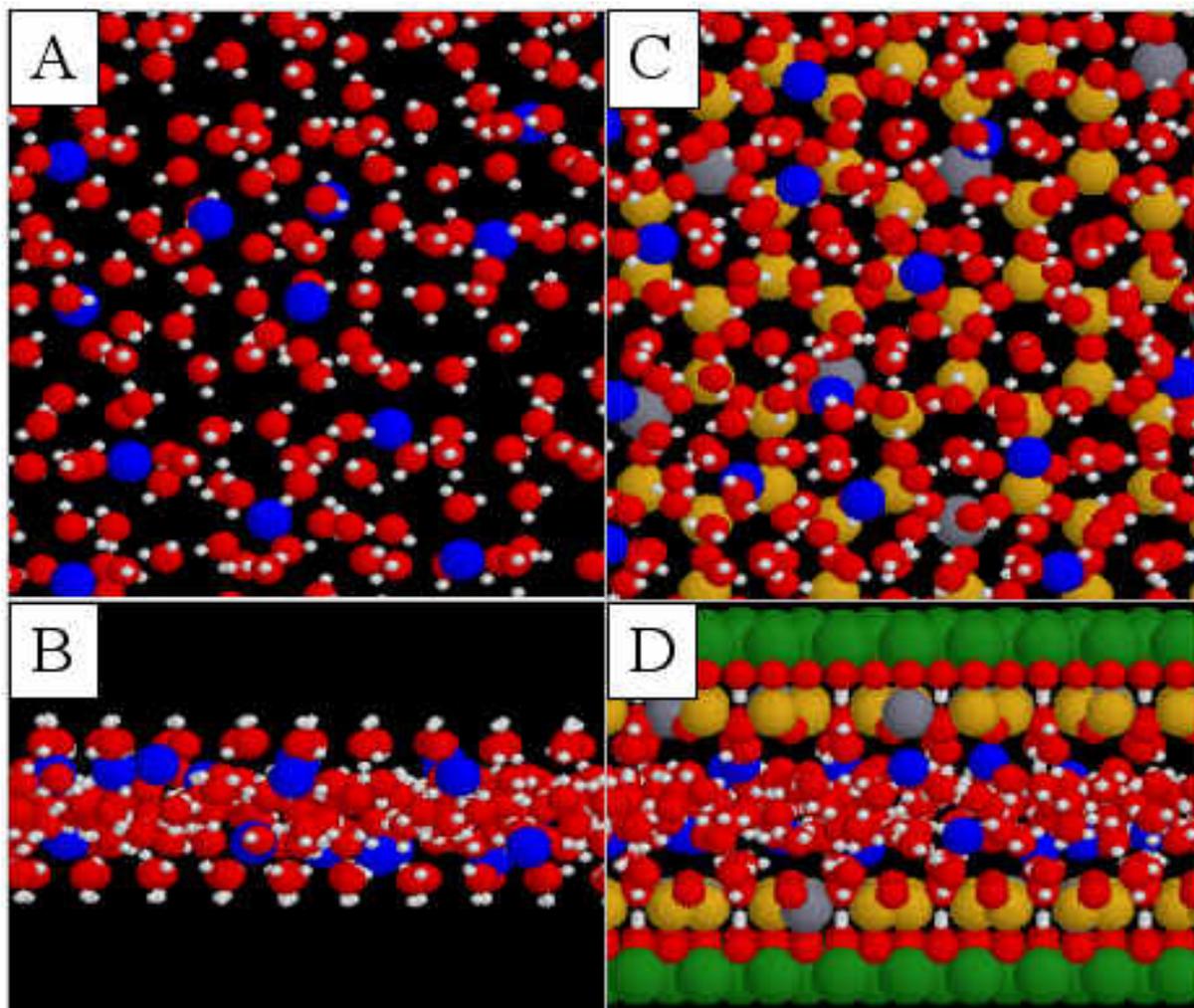
For relative pressures between 0.50 and around 0.80, the amount of water adsorbed increases sharply with the additional adsorption of the equivalent of around 4.5 molecules of water per sodium cation (Figure 1). In that range, the interlamellar distance also increases significantly to reach values of around 15.2 Å for a relative pressure of 0.80 (Figure 2). In that region some minor discrepancies between the various techniques used to assess the amount of adsorbed water can be observed. Indeed, XRD experiments (Figure 2), NIR results (Figure 5), and GCMC simulations (Figure 7) exhibit a sharper step than water adsorption gravimetric experiments (Figure 1). Static equilibrium tests carried out on various saponite samples have revealed<sup>53</sup> that in this range of relative pressure, the quasi-equilibrium procedure used for gravimetric

experiments tends to slightly underestimate the amount of water adsorbed and that the true shape of the step should be steeper than what is observed in Figure 1. In the spectral range corresponding to water signals, broad bands centered around 4900, 5160, 5240 and 5600  $\text{cm}^{-1}$  grow (Figure 8B difference  $\phi$ ). In parallel, in the range corresponding to water overtones and structural hydroxyls (Figure 9B difference  $\phi$ ), broad signals centered around 6950 and 7400  $\text{cm}^{-1}$  are observed together with a sharper band at 7190  $\text{cm}^{-1}$ . All the broad signals observed correspond to liquid-like water molecules<sup>75</sup>. However the full width of the massive is lower than in bulk water<sup>75</sup>, which suggests that the network of interlayer water molecules is more structured than in bulk water. The band at 7190  $\text{cm}^{-1}$  could be interpreted as corresponding to structural hydroxyl groups that are less perturbed than in the previous hydration stage, which could suggest that

additional water molecules added in this hydration range are located less directly above ditrigonal cavities than in the previous hydration step.

The GCMC simulations obtained for a relative pressure of 0.80 (Figure 16) are consistent with the data derived from NIR spectroscopic experiments. Indeed, liquid-like water molecules are observed (Figure 16A and 16B) whereas water molecules are less aligned with the ditrigonal cavities (Figure 16C

and 16D) than in the previous hydration range (Figure 13C and 13D). In that range of water relative pressure, a significant hysteresis between adsorption and desorption branches was evidenced in the evolution of the interlamellar distances<sup>48</sup>. For that reason, a direct comparison between experimental neutron diffraction patterns obtained in desorption, and calculated ones derived from GCMC computations obtained in adsorption may not be fully relevant.



**Figure 16. Organizations derived from GCMC simulations for  $P/P_0 = 0.80$ . Light gray: hydrogen. red: oxygen. blue: sodium. beige: silicon. dark gray: aluminum. green: magnesium. A: view of water in the a-b plane. B: view of water perpendicularly to the c axis. C and D same as A and B with the clay layer.**

### Seventh hydration range

For high relative pressure values, above 0.80 the amount of water adsorbed (Figure 1) continues to increase strongly whereas the X-ray diffraction patterns exhibit a constant  $d_{001}$  distance at 15.2 Å. In that range,

the adsorption of water in the pores in between the clay particles start being significant, which can explain the discrepancy obtained between gravimetric and NIR measurements (Figures 1 and 5) that display a significant increase in adsorbed amount and GCMC

Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A., Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.

simulations (Figure 7) that only lead to a moderate increase in adsorbed quantities. Compared with the previous hydration range, the NIR signals observed in the range between 4500 and 6000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 8B difference  $\gamma$ ) are slightly modified as broad signals are observed around 5000 and 5190  $\text{cm}^{-1}$  with a shoulder at 5340 and 5650  $\text{cm}^{-1}$ . In parallel, in the range between 6000 and 8000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 9B difference  $\gamma$ ), broad bands centered around 6950 and 7400  $\text{cm}^{-1}$  are observed together with a fine signal at 7190  $\text{cm}^{-1}$  and a weak broader component centered around 7320  $\text{cm}^{-1}$ . The shoulder at 5340  $\text{cm}^{-1}$  and the signal at 7320  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of a water molecule with one of the two OH groups free of H-bonding correspond to a fundamental stretching vibration around 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Such a wavenumber is observed in the Sum Frequency Generation (SFG) spectra obtained for aqueous solutions<sup>79-81</sup>. In our case, the two components at 5340

and 7320  $\text{cm}^{-1}$  could then be assigned to water molecules located at the air/water interface in partially filled pores between clay particles.

The GCMC simulation for a relative pressure of 0.90 is very close to that obtained for a relative pressure of 0.80 (Figure 16) and is therefore not presented. Still, it can be used for comparing experimental (Figure 3,  $P/P_0^{\text{desorption}} = 0.84$ ) and calculated neutron  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  diffraction patterns (Figure 17). Once again, in the case of  $\text{H}_2\text{O}$  (Figure 17A), the agreement between experimental and calculated patterns is very good whereas some discrepancy in relative intensities is observed for  $\text{D}_2\text{O}$ . As mentioned earlier, the difference between experimental and calculated spectra could certainly be used for refining the position and orientation of water molecules in the interlayer space of saponite clay.

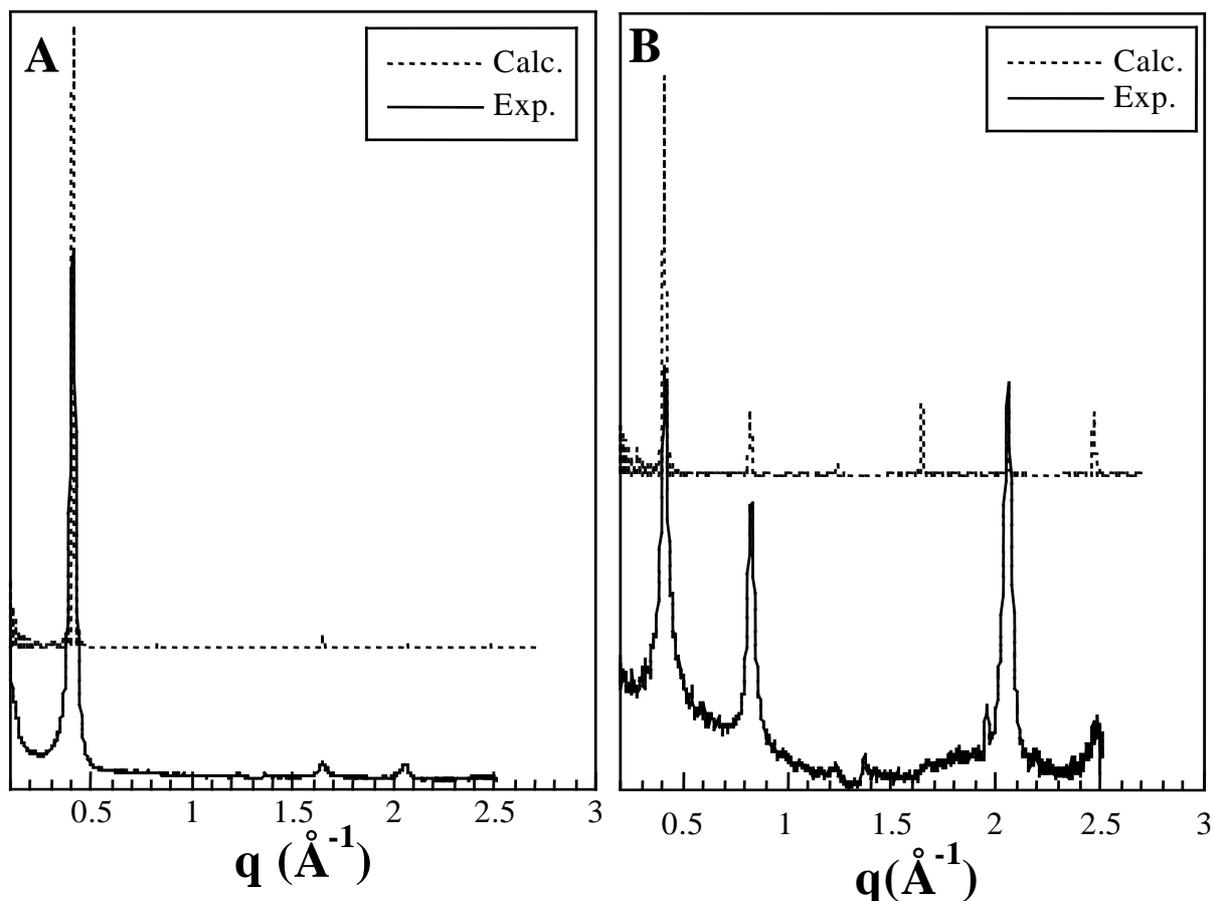


Figure 17. Comparison between experimental and calculated neutron diffraction patterns for a water relative pressure of 0.90. A:  $\text{H}_2\text{O}$  and B:  $\text{D}_2\text{O}$ .

## V. Concluding remarks

Using well defined synthetic clay samples allows to study in detail water adsorption by combining energetic, structural and molecular information. In addition, such synthetic samples are well suited to perform molecular simulations than can be confronted directly to experimental data. In the case of saponite with tetrahedral substitution, where cation-layer interactions are rather strong, swelling is initiated by cation/water interactions. However, the addition of at least three water molecules per cation is required to overcome the cation/layer interaction and displace the sodium cations towards the center of the interlayer region. A filling of the interlayer at nearly constant spacing then occurs, to reach a well-organized network of interlayer water molecules with significant interactions with the clay layer. The structure thus formed leads to a complete extinction of the  $d_{001}$  line in  $D_2O$  neutron diffraction patterns. This shows that the classically used notion of one-layer state for clay minerals is misleading for describing such a system. Upon further water adsorption, additional swelling is observed for  $P/P_0 > 0.5$  and a network of liquid-like water molecules more structured than in bulk water is then present in the interlayer region.

In view of the interplay between cation/water, cation/layer and water/layer interactions, it would be very relevant to modify these various interactions by changing layer charge, temperature and the nature of the exchangeable cation. Such studies are currently underway and will be the object of further publications. A description of clay/water systems should also be completed by working on synthetic samples with octahedral substitution in which cation/layer interactions should be very different from that of tetrahedrally-charged samples such as saponite. Furthermore, as the present study provides detailed snapshots of water and cation organization increasing water chemical potential, combined numerical and

experimental investigations should be implemented to determine the dynamics of the system at various time-scales.

## Acknowledgements.

This research is a part of a Ph.D. study initiated, followed and supported by Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), the French national radioactive waste management agency, in the framework of its program on the geochemical behavior of bentonite engineered barrier. One of us (A.D.) cordially thank Drs. P. Andreazza, N. Cohaut and I. Rannou for helpful discussions. GCMC simulations were performed either locally on workstations purchased thanks to grants from Région Centre (France) or on Nec supercomputer (IDRIS, Orsay, France).

## References

1. Cases, J. M.; Bérend, I.; Besson, G.; François, M.; Uriot, J. P.; Thomas, F.; Poirier, J. E. *Langmuir* 1992, 8, 2730.
2. Berend, I.; Cases, J. M.; François, M.; Uriot, J. P.; Michot, L. J.; Masion, A.; Thomas, F. *Clays. Clay Min.* 1995, 43, 324.
3. Cases, J. M.; Berend, I.; François, M.; Uriot, J. P.; Michot, L. J.; Thomas, F. *Clays. Clay Min.* 1997, 45, 8.
4. Mooney, R. W.; Keenan, A. G.; Wood, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 1371.
5. Norrish, K. *Disc. Faraday Soc.* 1954, 18, 120.
6. Omerod, E. C.; Newman, A. C. D. *Clay Min.* 1983, 18, 289.
7. Cebula, D. J.; Thomas, R. K.; Middleton, S.; Ottewill, R. H.; White, J. W. *Clays Clay Min.* 1979, 27, 39.
8. Powell, D. H.; Tongkhao, K.; Kennedy, S. J.; Slade, P. G. *Clays Clay Min.* 1997, 45, 290.
9. Farmer, V. C.; Russell, J. D. *Trans. Faraday Soc.* 1971, 67, 2737.
10. Prost, R. *Ann. Agronomie* 1975, 26, 463.

11. Cariati, F.; Erre, L.; Micera, G.; Piu, P.; Gessa, C. *Clays Clay Min* 1981, 29, 157.
12. Sposito, G.; Prost, R. *Chem. Rev.* 1982, 82, 553.
13. Johnston, C. T.; Sposito, G.; Erickson, C. *Clays Clay Min* 1992, 40, 722.
14. Bishop, J. L.; Pieters, C. M.; Edwards, J. O. *Clays Clay Min* 1994, 42, 702.
15. Pelletier, M.; Thomas, F.; de Donato, P.; Michot, L. J.; Cases, J. M. *Clays for our future. Proceedings of the 11th International Clay Conference*, Kodama, H., Mermut, A.R., Torrance, J.C. (Eds), Ottawa (Canada), 1999, p 555.
16. Conard, J. *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science ACS Symposium series n° 34*, 1976, p85.
17. Woessner, D. E. J. *Magn. Resonance* 1980, 39, 297.
18. Grandjean, J.; Laszlo, P. *Clays Clay Min.* 1989, 37, 403.
19. Delville, A.; Grandjean, J.; Laszlo, P. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 1383.
20. Weiss Jr, C. A.; Gerasimowicz, W. V. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996, 60, 265.
21. Hawkins, R. K.; Egelstaff, P. A. *Clays Clay Min.* 1980, 28, 19.
22. Poinsignon, C.; Estrade-Schwarzckopf, J.; Conard, J.; Dianoux, A. J. *Proc. Intl. Clay Conference*, Schultz, L. G., Van Olphen, H., Mumpton, F.A. Eds., The Clay Minerals Society, 1987, p. 284.
23. Poinsignon, C. *Solid State Ionics* 1997, 97, 399.
24. Mamy, J. PhD thesis, INRA, Paris, France. 1968.
25. Belarbi, H.; Haouzi, A.; Giuntini, J.C.; Zanchetta, J. V.; Niezette, J.; Vanderschueren, J. *Clay Min.* 1997, 32, 13.
26. Haouzi, A.; Kharroubi, M.; Belarbi, H.; Devautour, S.; Henn, F.; Giuntini, J. C. *Applied Clay Sci.* (in press).
27. Fripiat, J. J.; Cases, J. M.; François, M.; Letellier, M. J. *Colloid Interface Sci.* 1982, 89, 378.
28. Delville, A.; Letellier, M. *Langmuir* 1995, 11, 1361.
29. Nakashima, Y. *Clays Clay Min.* 2003, 51, 9.
30. Porion, P.; Al Mukhtar, M.; Faugère, A. M.; Pellenq, R. J. M.; Meyer, S.; Delville, A. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4012.
31. Delville, A. *Langmuir* 1992, 8, 1796.
32. Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. *Langmuir* 1995, 11, 4629.
33. Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12608.
34. Chang, F. R. C.; Skipper, N. T.; Sposito, G. *Langmuir* 1995, 11, 2734.
35. Delville, A. *J. Phys. Chem. B* 1995, 99, 2033.
36. Sposito, G.; Park, S-H.; Sutton, R. *Clays Clay Min.* 1999, 47, 192.
37. Young, D. A.; Smith, D. E. J. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9163.
38. Hensen, E. J. M.; Tambach, T. J.; Bliiek, A.; Smit, B. *J Chem. Phys.* 2001, 115, 3322.
39. Marry, V.; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 1832.
40. Boek, E. S.; Sprik, M. J. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3251.
41. Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villiérás, F.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 730.
42. Michot, L. J.; Villiérás, F.; Lambert, J.-F.; Bergaoui, L.; Grillet, Y.; Robert, J.-L. *J. Phys. Chem B* 1998, 102, 3466.
43. Lartiges, B.S.; Chaignon, V.; Michot, L. J.; Robert, J.-L. *Water Sci. Technol.* 1998, 38, 319.
44. Thomas, F.; Michot, L. J.; Vantelon, D.; Montargès, E.; Prélôt, B.; Cruchaudet, M.; Delon, J.-F. *Colloids Surf. A* 1999, 159, 351.
45. Pelletier, M.; Michot, L. J.; Barrès, O.; Humbert, B.; Petit, S.; Robert, J.-L. *Clay Min.* 1999, 34, 439.
46. Michot, L. J.; Villiérás, F. *Clay Min.* 2002, 37, 39.

---

Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A., Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.

47. Pelletier, M.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Barrès, O.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Robert, J.-L. *Am. Mineralogist* 2003, 88, 1801.
48. Michot, L. J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Rinnert, E.; Robert, J.-L. *Am. Mineralogist* (in press).
49. Hamilton, D. L.; Henderson, C. M. B. *Mineralogy Mag.* 1968, 36, 832.
50. Delevoye, L.; Robert, J.-L.; Grandjean, J. *Clay Min.* 2003, 38, 63.
51. Poirier, J. E.; François, M.; Cases, J. M.; Rouquerol, J. *Proceedings of the second Engineering Foundation Conference on Fundamentals of Adsorption*, A. I. Liapis Ed., AIChE. Pub, New-York, 1987, p 473.
52. Perino-Gallice, L.; Fragneto, G.; Mennicke, U.; Salditt, T.; Rieutord, F. *Eur. Phys. J. E* 2002, 8, 275.
53. Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Michot, L. J. Submitted to *Appl. Spectro.*
54. Adams, D. J. *Molec. Phys.* 1974, 5, 1241.
55. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press: Oxford. 1994.
56. Pabst, A. *Am. Mineralogist* 1955, 40, 967.
57. Van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C.; Rullmann, J. A. C. *Mol. Phys.* 1981, 44, 69.
58. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 926.
59. Bounds, D. G. *Molec Phys.* 1985, 54, 1335.
60. Heyes, D. M. *Phys. Rev. B* 1994, 49, 755.
61. Hummer, G. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 235, 297.
62. Macgillavry, C. H.; Rieck, G. D.; Lonsdale, K. *International Tables for X-Ray crystallography. Vol III. Physical and chemical tables*. The Knynoch Press: Birmingham, 1962.
63. Drits, V. A. and Tchoubar, C. *X-Ray diffraction by disordered lamellar structure. Theory and applications to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag: Berlin, 1990.
64. Zevin, L. S., Kimmel, G. *Quantitative X-Ray diffractometry*. Springer: New York, 1995.
65. Glaeser, R.; Méring, J. C. R. *Acad Sci. Série D* 1968, 267, 463.
66. Suquet, H.; de la Calle, C.; Pézerat, H. *Clays Clay Min.* 1975, 23, 1.
67. Suquet, H.; Iiyama, J. T.; Kodama, H.; Pézerat, H. *Clays Clay Min.* 1977, 25, 231.
68. Suquet, H.; Prost, R.; Pézerat, R. *Clay Min.* 1982, 17, 225.
69. Ben Brahim, J.; Besson, G.; Tchoubar, C. *J. Appl. Cryst.* 1984, 17, 179.
70. Ben Brahim, J.; Armagan, N.; Besson, G.; Tchoubar, C. *Clay Min.* 1986, 21, 111.
71. Suquet, H.; Pézerat, H. *Clays Clay Min* 1987, 35, 353.
72. Benedict, W. S.; Gailar, N.; Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 1139.
73. Russell, J. D.; Farmer, V. C.; Velde, B. *Mineral. Mag.* 1970, 37, 869.
74. Rosasco, G. J.; Blaha, J. J. *Appl. Spectro.* 1980, 34, 140.
75. Burneau A. PhD Thesis, Univ. Paris VI. 1973
76. Burneau, A.; Gallas, J. P. *The surface properties of Silicas* A.P. Legrand Ed., John Wiley & Sons, 1998, p.147.
77. Burneau, A.; Barrès, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C. *Langmuir* 1990, 6, 1364.
78. Skipper, N. T.; Smalley, M. V.; Williams, G. D.; Soper, A.; Thompson, C.H. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14201.
79. Baldelli, S.; Schnitzer, C.; Campbell, D. J.; Shultz M. J. *J. Phys Chem. B*, 1999, 103, 2789.
80. Schnitzer, C.; Baldelli, S.; Campbell, D. J.; Shultz M. J. *J. Phys Chem. A*, 1999, 103, 6383.
81. Schnitzer, C.; Baldelli, S.; Shultz M. J. *J. Phys Chem. B*, 2000, 104, 585.

---

Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study.

Journal of Physical Chemistry

Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D. F.; Delville, A., Robert, J.-L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L.J.

Monsieur RINNERT Emmanuel

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 1009

Nancy, le 6 décembre 2004

Le Président de l'Université



J.P. FINANCE